



El equilibrio en el sistema tantalio-hidrógeno en la región 400°C-700°C y 0-1 Atm.

Zuzek, Estanislao
1976

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

www.digital.bl.fcen.uba.ar

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Fuente / source:

Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires

FCE-BA

EL EQUILIBRIO EN EL SISTEMA TANTALIO-HIDROGENO
EN LA REGION 400°C - 700°C Y 0 - 1 ATM
E. ZUZEK

TRABAJO DE TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

director

Dr. E. A. BISOGNI

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

1976

1531

FOE-BA.

DEDICACION

A la memoria de mi padre

A mi madre

A mi esposa - por sus renunciamentos y apoyo
moral durante todo este quehacer

E. ZUZEK

dic. 1976

AGRADECIMIENTOS

A la COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA y en particular a las Autoridades de la entonces GERENCIA DE TECNOLOGIA, por haber posibilitado la realización de este trabajo y permitido su utilización como tema de tesis.

Al dr. E. A. BISOGNI, por la dirección.

A los que han compartido conmigo la vida durante las casi interminables jornadas de labor, mucho más allá del cumplimiento simple del deber. He aquí sus nombres: C. GOMEZ CORES, J. M. FINK, S. F. GRYNBERG, colaboradora durante las fases decisivas del trabajo experimental, que ha sido realizado con su dedicación abnegada; E. A. GARCIA, con quién se ha desarrollado el dispositivo de bombardeo electrónico, cuya importancia vital para este trabajo sobresaldrá durante la lectura del texto.

A los que han contribuido con su labor profesional, también excediendo ampliamente el nivel de la sola obligación: los vidrieros especialistas T. F. M. GRECO, C. PIROLI y J. PAPALIA, sin cuyo concurso continuo y esforzado este trabajo no hubiera tenido luz.

Al Dr. L. BOSCHI, asesor científico-técnico de la gerencia mencionada, por su profundo y constante interés, discusiones y nuevas ideas.

A E. MARENGO por su participación en algunos de los aspectos de cálculo de los resultados experimentales.

Al dr. C. ARAOZ por su actitud alentadora en momentos en que las dificultades experimentales parecieron invencibles.

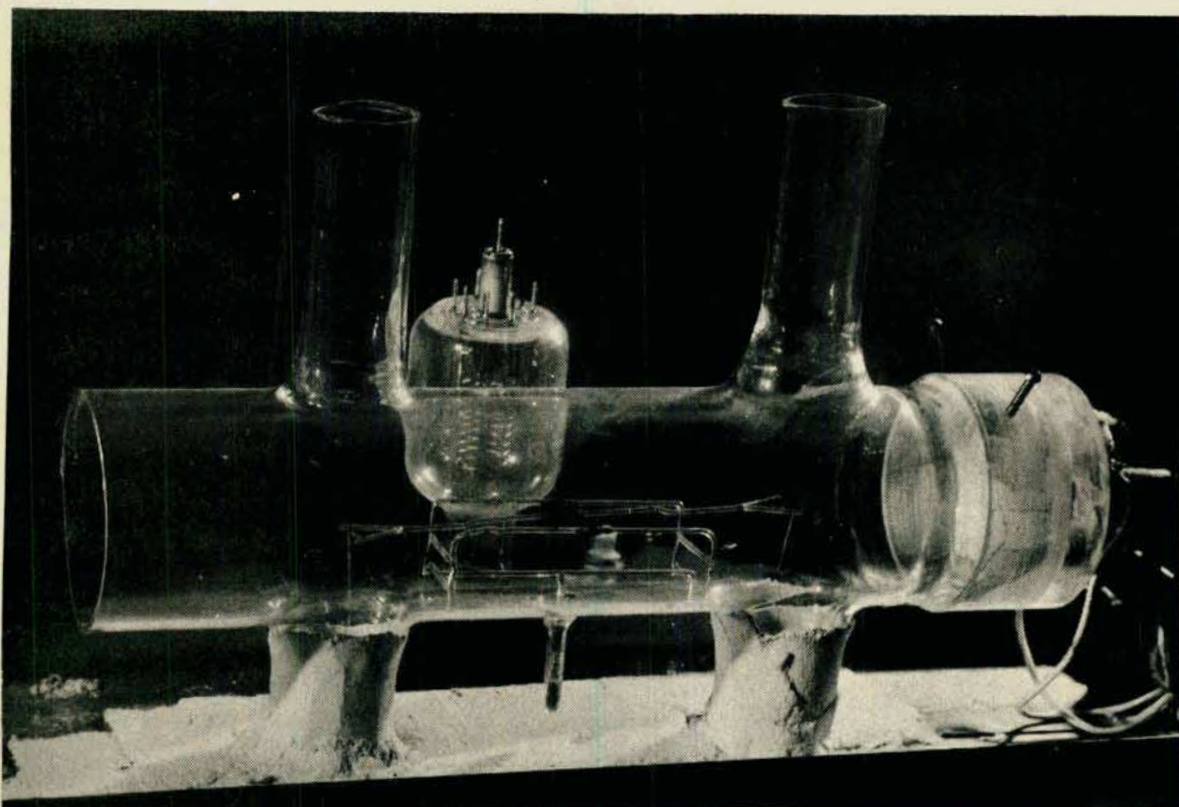
Al dr. C. F. VARROTO, del C. A. BARILOCHE, que supo valorar el esfuerzo invertido y de apoyar la realización de este trabajo.

A los dres. F. DYMENT y E. A. SAVINO por la lectura crítica de los originales y su actitud de aliento.

A mis colegas profesionales del Departamento Metalurgia.

A todo aquél PERSONAL de la GERENCIA DE TECNOLOGIA que, en cumplimiento de su deber, ha contribuido de alguna manera al éxito de este trabajo. Merecen especial mención los Servicios de Depósito y suministros, Taller general, de electrónica, administrativo, dibujantes, técnicos fotógrafos...

Al PROGRAMA MULTINACIONAL DE METALURGIA (Organización de los Estados Americanos) por su apoyo financiero para la impresión de este trabajo.



LA MICROBALANZA A TORSION DE FIBRA DE TUNGSTENO
CONSTRUIDA ESPECIALMENTE PARA LAS MEDICIONES
DE ESTE TRABAJO.

(tamaño real: 14,5 cm)

INTRODUCCION

Es indiscutible la importancia de la influencia que ejercen sobre las propiedades de los metales los elementos hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, presentes en aquellos, ya sea bajo forma de algún tipo de disolución o en fase heterogénea. La historia de la metalurgia del último siglo y medio registra numerosísimos intentos de dar una visión global de los fenómenos emergentes de la interacción gas-metal pero, a pesar de los éxitos logrados, quedan aun sin respuesta muchos de los interrogantes. El campo del estudio de las interacciones gas-metal es vasto y creciente a medida que van apareciendo nuevas aleaciones o se aplican las ya existentes a usos insospechados hasta hace poco tiempo.

Existen revisiones muy generales sobre el tema de los gases en metales, tanto desde el punto de vista analítico como del de la investigación fundamental, que no corresponde enumerar aquí, ni describir los ingentes esfuerzos puestos en juego para reunir toda esa información teórico-experimental a lo largo de tantos años.

Simplemente, se desea destacar la gran importancia de este tema en la vida diaria, en la cual los metales intervienen de las más variadas maneras.

Este trabajo se restringe al estudio de un único sistema gas-metal: tantalio-hidrógeno.

A partir de 1958 se inicia en la Comisión Nacional de Energía Atómica* el estudio de la influencia del hidrógeno disuelto en el tantalio sobre las propiedades de este último. La causa inmediata residía en la necesidad de resolver el enigma de la perforación de recipientes de transporte de ácidos fumantes, usados por la industria química, derivándose luego al estudio de las propiedades básicas del sistema tantalio-hidrógeno.

De este modo, Di Primio (1) inicia el estudio de la variación de la resistencia eléctrica del tantalio en función de la presión de equilibrio del hidrógeno. Dicho trabajo es continuado por E. A. Garfía (2, 5), ampliándolo a la cinética de absorción y desorción (3, 4).

Para completar esos trabajos, fue iniciado el desarrollo de un método experimental que brindara información sobre la solubilidad del hidrógeno en el tantalio de una manera directa, puesto que ni Di Primio (1) ni E. A. Garfía (2) han podido medir la concentración del hidrógeno en sus probetas para poder hacer, luego, la correlación con la variación de la resistencia eléctrica en función de la presión de equilibrio del hidrógeno medida por ellos, habiéndose visto obligados a recurrir a propiedades respecto de las cuales se sostenía que dependían linealmente con aquélla, p. ej. la resistividad eléctrica.

Ellos han demostrado fehacientemente la necesidad de reducir al mínimo la concentración de las impurezas intersticiales tanto como las de la superficie de la probeta, si se pretendía obtener información reproducible y fidedigna.

* Argentina

El propósito de este trabajo fue consecuencia de esos esfuerzos, quedando finalmente confinado al objetivo de la determinación de las condiciones del equilibrio de la reacción hidrógeno-tantalio, en función de la temperatura y de la presión, tomando debida cuenta de la interacción de las impurezas, que debieron ser reducidas a concentraciones comparables a las de los trabajos de E.A. García (2, 3, 4, 5), como podrá verse más adelante.

En el primer capítulo se brinda una reseña del problema a partir del año 1959, remitiéndose al interesado sobre bibliografía anterior a los trabajos de Smith (6) y Miller (7), con actualizaciones al 1965 (1) y 1970 (2) respectivamente por Di Pri^o y E.A. García.

En el segundo capítulo se describe el desarrollo del dispositivo experimental en su versión definitiva, con acotaciones ocasionales sobre modificaciones impuestas por la marcha de las experiencias, mucho más variadas y numerosas de lo comentado en este trabajo.

En el tercer capítulo se describe el procedimiento de cálculo de los resultados de equilibrio en función de los datos experimentales.

En el cuarto capítulo brinda, en cambio, el método y resultados del cálculo de las magnitudes termodinámicas asociadas al equilibrio. En su segunda parte se hace un estudio sobre la localización del hidrógeno disuelto en la red del tantalio, en función de los resultados termodinámicos.

En el quinto y último capítulo se hace una reseña de los estudios experimentales realizados como parte integrante de este trabajo, pero que por diversas razones no han podido ser tratados con un rigor adecuado al de este trabajo y, que por lo tanto, sólo se los enumera, sin brindar información detallada. En ese capítulo se podrá apreciar de manera cabal cuánto esfuerzo invertido en el presente trabajo quedó sin cristalizar en resultados experimentales de significación real y concreta.

CAPITULO I

RESEÑA DE LOS TRABAJOS ANTERIORES

Como ya se ha dicho, se partirá del año 1959, cuando Kofstad, Wallace y Hyvönen⁽¹⁾ publican resultados de equilibrio del sistema tantalio-hidrógeno, con el objeto de disponer información que contribuyera a aclarar ciertas singularidades observadas en el calor específico a temperaturas relativamente bajas, presumible - mente a causa de la aparición de hidruros.

En base a estudios de difracción neutrónica en el sistema Ta-D, sostenan que "a altas temperaturas, los protones están distribuidos al azar en intersticios tetrahedrales (de la matriz) del tantalio", existiendo dudas respecto a si realmente se podría asignar al Ta_2H o al Ta_2D la entropía residual.

Ahí se ha utilizado un aparato volumétrico de la clase de alto vacío, presiones de hidrógeno comprendidas entre 10^{-5} torr y 760 torr y temperaturas entre 164 y $402^{\circ}C$; habiendo sido la pureza del tantalio 99,94% y el hidrógeno era purificado al principio por métodos químicos y luego por diálisis a través de una membrana de paladio.

Ellos sostenan estar "degasando" las probetas mediante tratamientos térmicos a $900^{\circ}C$ y en alto vacío. Como se verá luego, tal tratamiento no es muy adecuado para la eliminación de las impurezas presentes en la probeta. A pesar de ello, se logró establecer condiciones de equilibrio en una parte de la región del diagrama antes mencionado; demostrando la inexistencia de la "histéresis", observada por Sieverts y Brüning y por Sieverts y Bergner*, salvo a bajas temperaturas, donde la histéresis podría significar la aparición de una nueva fase. Se comprobó además el comportamiento ideal de la solución sólida para concentración inferior a $N_H = 0,20$, por cumplirse la ley de Sieverts* (es decir, que la concentración del hidrógeno disuelto es proporcional a la raíz cuadrada de la presión de equilibrio del hidrógeno en fase gaseosa), constatando desviaciones de la idealidad para N_H mayores que 0.20. - N_H es la fracción molar del hidrógeno disuelto.

Para explicar el comportamiento del sistema a esas altas concentraciones, se postuló que a concentración creciente se reducía el número de intersticios disponibles para ser ocupados por los átomos de hidrógeno, disminuyendo así la entropía parcial molar y, consiguientemente, aumentando la energía libre parcial molar relativa, que es la que determina, por consiguiente, un valor mayor de la presión de equilibrio que la prevista por la ley de Sieverts.

Se había observado también desviaciones respecto de esa ley a concentraciones muy bajas, habiéndolas atribuido a la presencia de impurezas intersticiales, no aportando elementos de juicio concluyentes sobre ello.

Por adición de pequeñas concentraciones de oxígeno (N_O menor que 0,01) ha comprobado un efecto negativo sobre la solubilidad del hidrógeno en el tantalio, sosteniendo que los átomos del oxígeno intersticial bloquean sitios intersticiales vecinos.

* Citado por Miller (7)

* (7, 8, 9, 10)

Haciendo caso omiso de las desviaciones a bajas concentraciones, se calculó las energías libres parciales molales relativas del hidrógeno y la energía libre de formación de la aleación a 350°C . La conclusión fué que, para dilucidar la causa de los apartamientos mencionados, haría falta desarrollar técnicas experimentales que aseguraran una notoria reducción de las impurezas contaminantes del sistema.

Al año siguiente, Keith, Wallace y Chesdike (12), en su trabajo sobre intercambio del deuterio con el hidrógeno, en el tantalio hidrogenado, dedujeron un valor para la entalpía de disolución del hidrógeno en el tantalio, del orden de la 8 Kcal/atgr, que estaría en buen acuerdo con el valor promedio de los obtenidos por Kofstad y col. (11) para su ámbito de temperaturas y cuyos valores oscilaban entre 5 y 10 Kcal/atgr para $N_{\text{H}}/N_{\text{Ta}} \leq 1\%$.

En 1962, Mallet y Koehl (13), con el objeto de estudiar posteriormente cinéticas de absorción, han realizado mediciones del equilibrio entre los 300°C y 700°C y hasta $N \leq 0,33$, obteniendo coincidencia razonable con Kofstad y col. para la región común del diagrama a ambos estudios. La pureza del tantalio utilizado en este caso corresponde a la del método de purificación por fusión zonal por haz electrónico, mientras que el hidrógeno provenía de la pirólisis del UH_3 .

El método experimental utilizado por estos autores fué el de tipo "micro - Sieverts" y, por lo tanto, acompañado de todos los errores inherentes al método volumétrico (espacios muertos, adsorción del gas sobre las paredes de la cámara de reacción).

En ese trabajo fué puesta en evidencia la relación lineal de la concentración del hidrógeno disuelto con $P^{1/2}$ para temperaturas superiores a los 500°C , mientras que por debajo de los 500°C habían sido constatadas desviaciones respecto de esa ley y cuya magnitud aumentaba inversamente con la temperatura. Además, para concentraciones altas, la presión de equilibrio obtenida, era sistemáticamente inferior a los valores homólogos publicados por Kofstad y col. (11) para las mismas temperaturas; concluyéndose de ahí que la contaminación de la probeta era la causa responsable de ese efecto, en especial, la contaminación asociada al oxígeno. En resumen, la ley de Sieverts se cumpliría en el ámbito siguiente: $0,05 \leq N_{\text{H}} \leq 0,20$.

Otra anomalía constatada por estos autores se refiere a la entalpía parcial molar relativa. En efecto, para $N_{\text{H}} = 0,15$ parecería existir un punto singular. Pero en general, dicha entalpía decrecería continuamente con N_{H} , estando ello de acuerdo a los resultados de Kofstad. Una tendencia análoga había sido observada para la entropía parcial molar relativa, lo que fué interpretado como que el número de sitios intersticiales disponibles para la ocupación por parte de los protones disminuiría con el aumento de la concentración, N_{H} .

La conclusión final de Mallet y Koehl se basa sobre la relación existente entre la entropía, entalpía y energía libres parciales molales relativas por un lado y de la última de aquellas con la presión de equilibrio del hidrógeno, disuelto en el tantalio. Cabe decir que dicha presión muestra un incremento anormal respecto de la ley de Sieverts, para altas concentraciones, siendo la responsable de ese efecto la entropía parcial molar relativa.

Por otra parte, los valores de la energía libre parcial molal relativa del hidrógeno a 350°C obtenidos por Mallet y Koehl son menores que los análogos de Kofstad y col. ; además, según los primeros, las entropías y entalpías parciales molales relativas serían independientes de la temperatura para el caso del sistema tantalio-hidrógeno, para el ámbito estudiado y dentro del error experimental.

Un primer estudio experimental de la variación de la resistencia eléctrica del sistema tantalio-hidrógeno en función de la presión de equilibrio del hidrógeno fué concluído en la CNEA en 1965 (1), partiendo de la base de la existencia de una solución sólida continua a temperaturas superiores a los 400° C.

En ese trabajo puede apreciarse la influencia de la calidad del dispositivo experimental sobre los resultados obtenidos. En efecto, el aparato de absorción primeramente construído según normas del alto vacío, no permitió obtener más indicación que la de indicar que los gases residuales - presentes en la cámara de reacción bastaban para impedir la reacción. Por otra parte, se puede sospechar respecto del procedimiento de preparación de las probetas, como fuente de contaminación adicional.

Un segundo aparato fué construído según normas de ultra-alto vacío. Lo que ha permitido observar cinéticas de absorción, aún a temperaturas inferiores a las del caso anterior, confirmandose la idea de la contaminación como factor controlante de todo el proceso. Simultáneamente se había mejorado las condiciones del "degasado" de las probetas (a 2500°C aprox.) y el método de purificación del hidrógeno utilizado, mientras que el tantalio era reemplazado por el de purificación zonal.

Las conclusiones más importantes de este trabajo serían: Existiría una relación lineal entre la variación de la resistencia eléctrica y la raíz cuadrada de la presión de equilibrio del hidrógeno (un análogo de la ley de Sieverts). Las cinéticas de absorción serían de primer orden y controladas por la contaminación superficial; análogamente, la solubilidad del hidrógeno en el tantalio sería controlada por las impurezas en el interior de la probeta. Existirían serias discrepancias con otros autores respecto de la dependencia de la entalpía de disolución en función de la concentración, aunque el orden de magnitud coincidiría. Igualmente el coeficiente de difusión del hidrógeno en el tantalio diferiría demasiado de los publicados hasta ese entonces en la literatura.

Pryde y Tsong (15) en 1969 han determinado la absorción de equilibrio y cinéticas de reacción en la región de muy baja concentración del hidrógeno disuelto en el tantalio ($0,0019 \leq N_H/N_{Ta} \leq 0,0333$) entre 34° y 211° C, habiendo confirmado el comportamiento ideal hasta $N_H/N_{Ta} = 0,0260$. Por consiguiente, habían demostrado que para concentraciones tendientes a cero no existía desviación respecto del cumplimiento de la ley de Sieverts, en contraposición a las conclusiones de Mallet y Koehl (13) y de Kofstad (11). El valor de la entalpía parcial molal relativa obtenido por Pryde y Tsong, 8,6 Kcal/atgr, es comparable a la de los autores citados y al de Di Primio. Pero la entropía, -11,95 u.e., es más baja que la obtenida por Mallet y Koehl (13) a concentraciones comparables. La expresión analítica de la solubilidad del hidrógeno en el tantalio obtenida por Pryde y Tsong es la siguiente:

$$(1-1) \quad 100 N_H/N_{Ta} = P^{1/2} (2.4 \pm 0.1) e^{\frac{4.3 \times 10^3}{T}}$$

que es del tipo de la ley de Sieverts.

Cabe destacar que estos autores han degasado sus probetas a 1900°C y a 10^{-9} torr, condiciones evidentemente muy superiores a las de Kofstad y col. (11), siendo por lo tanto dable suponer que la incidencia de la concentración de las impurezas sobre los resultados fuera mucho más reducida.

Postulando un modelo teórico en base a que a) cada átomo intersticial actúa como oscilador isotrópico de Einstein y b) distinguiendo los intersticios de la matriz de Ta. entre tetra y octahédricos, Pryde y Tsong concluyeron que el valor de la entropía configuracional indicaría que en solución diluida, el hidrógeno ocupa primero los sitios octahédricos, en aparente contradicción a lo sostenido por Kofstad y col. (11).

De las cinéticas de desorción contra vacío han obtenido el valor de la energía de activación, E_s , tal que

$$\Delta P^{-1/2} = A e^{-(E_s/kT) \cdot t} \quad (1-2)$$

siendo A una constante independiente de la temperatura, en una primera aproximación: t: tiempo.

El método experimental utilizado por ellos es volumétrico y resistométrico, unido a técnicas de ultra-alto vacío, descrito por Poulter y Pryde (16) y Pryde y Titcomb (17).

Dos años más tarde, 1971, los mismos autores publicaron un trabajo (18) extendiendo el ámbito de concentraciones estudiado, definido por $0,0036 \leq (N_H/N_{Ta}) \leq 0,78$, habiendo sido el ámbito de temperatura $-78^{\circ}\text{C} \leq T \leq 340^{\circ}\text{C}$ y de las presiones 10^{-8} torr $\leq P \leq 10^{-1}$ torr, habiendo utilizado el mismo procedimiento experimental que en el caso anterior (16, 17). Para poder observar el efecto isotópico sobre el equilibrio, dichos autores reemplazaron el hidrógeno por el deuterio, comparando luego los resultados obtenidos con los de las experiencias previas (15) con hidrógeno.

Observaron comportamiento ideal del sistema hasta $N_H/N_{Ta} = 0,025$, volviendo se a no observar desviaciones respecto de la linealidad en la relación de la concentración en función de la raíz cuadrada de la presión, como lo fue el caso de Kofstad y col, p. ej. La expresión obtenida para la solubilidad del deuterio es:

$$N_D/N_{Ta} = P_D^{1/2} e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT} \quad (1-3)$$

en la fase α ($N_D/N_{Ta} \leq 0,42$), siendo los valores de entropía y entalpía parcial molal relativa concordantes con los del trabajo anterior (15).

Suponiendo que en soluciones diluidas es despreciable la interacción soluto-soluto, que la distribución de los átomos del soluto es al azar en un dado tipo de intersticios de la matriz y que cada átomo constituye un oscilador de Einstein, dichos autores pudieron estimar la diferencia teórica entre las entalpías parciales molales del hidrógeno y del deuterio y, análogamente, entre las respectivas entropías parciales molales relativas. Las mencionadas diferencias estarían en razonable acuerdo con las diferencias experimentales correspondientes.

Utilizando valores teóricos de la entropía configuracional, además de sus resultados experimentales, Pryde y Tsong concluyeron esta vez que habría preferencia por la ocupación de los intersticios tetrahédricos por parte del hidrógeno disuelto.

En 1970, E. A. García ha establecido en su trabajo de tesis (2) una relación cuantitativa entre la variación de la resistencia eléctrica y la concentración del hidrógeno di-

suelto en el tantalio, en base a modelos teóricos de la solubilidad y postulando el cumplimiento de la regla de Mathiessen (17).

De su análisis de los trabajos previos surge como detalle más relevante el valor de la energía de activación para la difusión del hidrógeno en tantalio, E_D^a proporcionado por Pedersen, Krogdahl y Stockeland * y cuyo valor es del orden de 1,6 Kcal/mol, obtenido en base al estudio de la interacción spin (del protón) - red. A su juicio, la técnica utilizada por Pedersen y col. es tal que "ignora" la presencia de impurezas, detectando sólo protones y por lo tanto, el valor obtenido por ellos sería el más próximo al verdadero. E.A. García ha obtenido un valor de E_D^{act} del orden de 2,6 Kcal/mol, destacando que hubo autores que habían obtenido valores tan altos para esa energía como de 32 Kcal/mol.

Su trabajo de investigación fue la continuación natural del de Di Primio (1) y de cuyo análisis pudo extraer conclusiones sobre la manera de incorporar mejoras sustanciales en el diseño de su dispositivo experimental, recordando que, según Di Primio, el proceso de absorción sería controlado por la superficie y que la entalpía de solución era obtenida a partir de los datos de equilibrio.

Cabe destacar que el método gravimétrico utilizado por Di Primio (1) al principio, también comentado por E.A. García, había consistido simplemente en determinar la diferencia de peso antes y después de la reacción por hidrógeno, mediante una balanza analítica convencional. Es obvio que las condiciones experimentales de aquella época no permitían prácticamente ninguna absorción, máxime que a las altas temperaturas utilizadas la solubilidad sería muy reducida, como se verá más adelante.

E.A. García desarrolló modelos teóricos para el proceso de absorción controlado por: a) difusión en volumen, b) permeabilidad de la superficie, y c) difusión en volumen y permeabilidad de la superficie de la probeta simultáneamente, tanto en función de la variación de la concentración, como de la variación de la resistencia eléctrica de la probeta.

Las experiencias habían sido llevadas a cabo en un aparato de ultra-alto vacío con un valor de la estanqueidad del orden de 10^{-14} torr lt/seg y una presión de gases residuales mínima del orden de $5 \cdot 10^{-10}$ torr, habiéndose previsto incluso una trampa para condensar los vapores del aceite de la bomba mecánica de vacío, que podrían haber sido "craqueados" en la difusora y eventualmente sus productos livianos hubieran podido haber retrocedido hasta la probeta.

La probeta era de alambre de tantalio de 0,25 mm. de diámetro *, purificado por fusión zonal por haz electrónico, y era degasada antes de cada experiencia a $2700^\circ\text{C} - 2800^\circ\text{C}$. En base al tiempo estimado para la formación de una monocapa de nitrógeno adsorbido sobre la superficie de la probeta a 10^{-9} torr, ha calculado un tiempo máximo de duración permitida de cada experiencia, del orden de los 15 minutos, correspondiente a un 10% del grado de contaminación de la superficie de la probeta. Efectivamente, con esas condiciones de degasado y tiempo de operación, ha obtenido cinéticas muy altas, alcanzándose equilibrio dentro del tiempo máximo estipulado. La región del diagrama cubierta fue de $230^\circ\text{C} - 357^\circ\text{C}$ y $0 - 200$ torr; y de las curvas de equilibrio obtenidas, ΔR vs \sqrt{P} , ha distinguido dos regiones a una dada temperatura: a) $0 \leq \sqrt{P} \leq \sqrt{P_i}$, donde se cumple la ley de Sieverts, a juzgar por la relación $\Delta R/\Delta \sqrt{P}$; b) $\sqrt{P} > \sqrt{P_i}$ (P_i es el valor de la presión a $T^\circ\text{C}$ a la cual tiene lugar la inversión del signo de la pendiente $(\Delta R/\Delta \sqrt{P})$, y donde la misma depende poco de la presión).

* Ref. 2, P. 101

Para la región a E.A. García ha aplicado el modelo de McLellan (19) y en base a datos de equilibrio de Kofstad y col. (11), ha obtenido un valor de la entalpía de absorción del orden de 8,3 Kcal/atgr, decreciente linealmente con la temperatura, mientras que el valor de la entropía resultó muy pequeño, tanto para intersticios octaédricos co mo para los tetrahédricos, no emitiendo juicio al respecto.

De la comparación de sus resultados y de la interpretación antedicha, según mo delo de MacLellan, E.A. García ha deducido el valor de la constante de Mathiessen para el intersticial hidrógeno, cuyo valor es $61,4^{\pm}$ microhm(N_H/N_{Ta}).

Respecto de las cinéticas, parecería que la etapa determinante residiera en la superficie, e incluso E.A. García ha obtenido valores de un parámetro denominado "permeabilidad superficial", los cuales no pueden ser considerados definitivos, puesto que no se proporciona en ese trabajo ninguna información sobre el estado real de la superficie de la probeta.

Cabe recordar que tanto Di Primio (1) como E.A. García no han podido establecer experimentalmente - paralela y simultáneamente a las mediciones resistométricas - la dependencia de la resistencia eléctrica con la concentración y que se han visto obligados a recurrir a la información de otros investigadores, sobre cuyo trabajo pesa el interrogante de las condiciones de preparación de la probeta y de la operación ulterior (p. ej. pureza de los gases reaccionantes, grado de vacío alcanzado, etc.). Por consiguiente, queda pendiente la cuestión sobre los valores verdaderos de equilibrio, sobre el ámbi to real del cumplimiento de la ley de Sieverts y sobre las magnitudes termodinámicas asociadas.

De lo expuesto hasta aquí se deduce que existe la necesidad de disponer de un método de determinación directa de la solubilidad del hidrógeno en el tantalio, en condiciones de operación comparables a las de los estudios resistométricos comentados más arriba. Dichas condiciones se pueden resumir esencialmente en dos requisitos:

- el grado de pureza de los elementos reaccionantes y
- el grado de reducción de la influencia de la atmósfera de los gases residual es sobre dicha reacción (es decir, la reducción máxima del grado de contaminación de la probeta antes y durante la reacción.).

Uno de tales métodos de medición directa de la solubilidad de un elemento en otro es el de la gravimetría; mientras que la reducción del grado de contaminación del material reaccionante por parte de la atmósfera residual conduce inexorablemente hacia las técnicas del ultra-alto vacío. Por consiguiente, para la realización del presente trabajo, se ha conjugado dicho método y las técnicas mencionadas en último término en una nueva herramienta: la microgravimetría en ultra-alto vacío. En el capítulo siguiente, pues, se reseñará las condiciones experimentales que esta última impone y, luego, el desarrollo del dispositivo utilizado - una microbalanza - y la descripción de sus componentes. En cambio, en el capítulo subsiguiente, se presentará el método de medición propiamente dicho.

CAPITULO II

II - 1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

De lo expuesto en el capítulo anterior, se desprende la necesidad de disponer de un método que proporcione información directa sobre la concentración de equilibrio del hidrógeno en el tantalio. En razón de ello se optó por la gravimetría, que acusa directamente las variaciones de masa, involucradas en todo proceso de disolución, y que no presenta efectos secundarios propios de otros métodos de medición (p. ej. el volumétrico), que son por su naturaleza, de índole indirecta.

Tomando en cuenta los requisitos de muy baja presión de los gases residuales previo a la reacción del hidrógeno y tantalio, de la pureza extrema del gas reaccionante, de la necesidad de la eliminación de las impurezas constituidas por los elementos intersticiales dentro de la probeta, de los ámbitos fijados de la temperatura y presión, se ha desarrollado una microbalanza a torsión de fibra de tungsteno, del tipo de la de Gulbransen (20), adaptada a las técnicas de ultra-alto vacío y cuyas características principales son resumidas a continuación:

- . sensibilidad: mejor que $0,3 \mu\text{g}$
- . reproducibilidad: $\pm 1 \mu\text{g}$
- . alcance: $10.000 \mu\text{g}$
- . capacidad: superior a 2 g
- . operable desde el exterior de la cámara de reacción.
- . posibilidad de calentamiento de la probeta hasta 3000°C por lo menos.
- . estanqueidad de la cámara de reacción: mejor que $1 \cdot 10^{-10}$ torr. lt/seg.

El ámbito máximo de la variación de peso fue estimado en base a los datos de equilibrio a 400°C y 1 atm de Sieverts y Brünning * para una masa de tantalio del orden de 0,5 g y con aplicación de un coeficiente de seguridad de varias unidades.

La microgravimetría aplicada a los sistemas sólido-gas presenta efectos característicos (21) provenientes de:

- a) diferencia de empuje a P y T sobre la probeta y contrapeso, que no suelen poseer exactamente la misma densidad;
- b) existencia de gradientes térmicos en los entornos de la probeta y contrapeso;
- c) corrientes de convección.

En general, según Gulbransen y Andrew ** el efecto del empuje es despreciable, pero existe una región de presiones que depende de cada microbalanza en particular (genéricamente acotada entre 0 y 50 torr) donde la balanza puede acusar deflexiones muy notables simplemente en función de la variación de la presión, aún manteniendo constantes todos los demás parámetros experimentales, y siendo inerte la probeta.

Trátase aquí del llamado "efecto radiométrico", "de flujo termomolecular" o "de presión" (21) y es debido fundamentalmente al hecho de que el libre camino medio de las moléculas es comparable a las dimensiones del sistema*, dando lugar a la posibilidad de transferencia directa de la energía cinética entre puntos del recinto a distinta temperatura y la probeta y/o contrapeso. El balance de las fuerzas resultantes sobre la probeta y contrapeso es en general no-nulo, dando variaciones ficticias de la masa de la probeta.

* ref. 7, pág. 453.

** ref. 21, pág. 110.

* se hace máximo entre 10^{-4} y 10^{-1} torr.

Todos los efectos impropios de esa variación de masa de la probeta pueden ser minimizados mediante la adopción de la máxima simetría en la construcción del dispositivo experimental. Este requisito de construcción simétrica ha sido respetado desde los puntos de vista: dimensional (geométrico), térmico, de la distribución de las cargas y también respecto del flujo del gas entrante y saliente.

Desafortunadamente, las modificaciones impuestas por la evolución de las distintas etapas del desarrollo experimental, han comportado en parte una reducción de esa máxima simetría inicial, obligando a efectuar calibraciones de la variación aparente de la masa de la probeta en función de la presión a todas las temperaturas de operación.

Más adelante se verá la importancia fundamental de estas calibraciones en relación al "efecto negativo" y al método "del blanco".

II- 2. LA MICROBALANZA.

Es un modelo basado en el de Gulbransen * y que se describe a continuación (figs. II-1 y II-2):

La cruz está hecha de una varilla de cuarzo de 2 mm. de diámetro, (Ver figura II-1). Se ha asegurado la coplanaridad de las tres fibras, central y de los extremos, mediante el uso de un "jig" (fig. II-3) que, además sirve para darle forma y dimensiones estrictamente preestablecidas, así como también la profundidad de las ranuras que alojan a las fibras de tungsteno.

El cuarzo es el material ideal para este tipo de instrumento en virtud de su bajo coeficiente de dilatación térmica y relativa alta resistencia a la flexión, para el monto de las cargas puestas en juego en estas experiencias.

Las fibras de tungsteno están soldadas a la cruz y, por otra parte al soporte, con cloruro de plata fundido, para el que se sabe que soporta bien los variados ciclos térmicos, inherentes a la tecnología del ultra-alto vacío y que, su tensión de vapor es suficientemente reducida**.

La fibra central de tungsteno tiene un diámetro aproximado de 50 micrones y las de los extremos 37 micrones.

También los ganchitos, de los que penden la probeta y contrapeso están soldados a las fibras de los extremos con el cloruro de plata, a fin de eliminar posibilidades de rozamiento.

El fiel está constituido por un espejo, solidario al centro de la cruz, hecho de platino, y soldado a la misma con cloruro de plata. El platino ha sido elegido por su inercia frente al hidrógeno a la temperatura ambiente, frente a la oxidación a la temperatura de degasado de todo el equipo y frente al cloruro de plata, utilizado para su fijación al cuarzo de la cruz. Originalmente se había instalado un espejo de titanio, en razón de su baja densidad pero, se comprobó más tarde que no cumplía con los requisitos enunciados, p. ej. resistencia al hidrógeno a la temperatura ambiente, y por ello tuvo que ser reemplazado.

Para la detección de la deflexión se había intentado primero utilizar el método de Poggen dorf, que mide el doble del ángulo deflectado por la cruz en virtud de una dada variación de la masa de la probeta. Ese método fue reemplazado por otro, que mide la fuerza necesaria para restituir la cruz a su posición de equilibrio original.

El método de Poggendorf requiere un camino óptico muy largo para mediciones de preci

* ref. 21, pág. 1 y ss

**ref. 10, pág. 780

sión, aparte de una perfecta alineación de todo el sistema óptico y muy buena nitidez de la imagen del retículo de la fuente luminosa. Tales requisitos son difíciles de satisfacer simultáneamente en un dispositivo experimental, que debe ser parcialmente desmontado toda vez que se procede a una operación de degasado integral, puesto que hay elementos sensibles al calor, y deben ser removidos.

La deflexión de la cruz no es función lineal de la variación de la masa, sino que depende de la constante de torsión de la fibra de suspensión (22)*.

En cambio, el método usado en este trabajo en definitiva, no mide la deflexión de la cruz sino que determina la fuerza necesaria para recuperar la posición anterior a la perturbación correspondiente a una variación de la masa de la probeta. Por lo tanto, en esas condiciones la balanza actúa a modo de instrumento de cero, independientemente de las características de la fibra de suspensión.

Para ello se ha desarrollado un sistema fotoelectrónico de detección de la posición de equilibrio de la cruz, habiéndose podido incorporar elementos ópticos más rudimentarios, aptos para medir variaciones de la intensidad lumínica del haz reflejado y reproducir el valor de la intensidad original en el detector una vez restablecido el equilibrio.

La resolución del método es función en gran parte del factor de amplificación del instrumental electrónico accesorio y gracias a ello se puede lograr sensibilidades comparables a las del método de Poggendorf, con la posibilidad adicional del aprovechamiento de la señal de salida para el control remoto.

Dada una variación de masa de la probeta, se observa una deflexión de la cruz de la posición de equilibrio inicial, a la que es restituida aquella por aplicación de una fuerza igual y de signo contrario, asociada a la corriente que circula por un solenoide que actúa sobre un núcleo imantable, solidario a la fibra del contrapeso. Se observa una dependencia lineal entre el cuadrado de la corriente necesaria para restablecer el equilibrio y la correspondiente variación de la masa de la probeta, de acuerdo, además, con la expresión de la fuerza magnética asociada a un solenoide:

$$F_{\text{mag}} = \mu B = k i^2 \quad (2-1)$$

μ : susceptibilidad magnética = K' . $B = K \cdot i^2$
 B : campo magnético asociado al solenoide
 K' y K ctes. de proporcionalidad.
 i : corriente que circula por el solenoide

Esta dependencia fue confirmada experimentalmente, cargando sobre el brazo de la probeta jinetillos de distinta masa y midiendo la corriente necesaria para restablecer el equilibrio. En la fig. II-4 se muestra una curva de calibración observándose linealidad dentro del error experimental, que nunca supera el 0,3% y en general es del orden del 1% o menor. En virtud de actuar la microbalanza como instrumento de cero, quedan eliminados todos los inconvenientes derivados de la no linealidad entre la deflexión de la cruz y la variación de la masa, que de usarse el método de Poggendorf sería compensada en parte por el momento torsor de la fibra de suspensión.

Ha sido desarrollado un servomecanismo compensador de la variación de la masa para restituir automáticamente a la balanza a su posición original de equilibrio. Su esque

* ref. 21, pág. 87 y ss.

ma de funcionamiento se halla descrito en la figura II-5.

Un haz de luz incidente sobre el espejo es reflejado sobre el cabezal fotoeléctrico de detección - formado por un puente de Wheatstone que incluye fotorresistores (LDR-03 Philips) - desequilibrándolo. La señal de ese desequilibrio es captada por un galvanómetro electrónico (Null Detector LEEDS & NORTHTRUP) que a su vez alimenta con su señal de salida un galvanómetro seguidor-inversor de la fase (con un puente de Wheatstone, integrado por fotorresistores LDR-03 Philips y los dos bobinados del estator de un motor) que por intermedio del motor del compensador acciona un potenciómetro HELIPOT de 10 vueltas (1 Kohm) y que a su vez comanda, por control remoto la tensión de salida de la fuente estabilizada (al 0,0005 volt) HEWLETT-PACKARD. La corriente que circula por el solenoide, es, por lo tanto, gobernada por la salida de la Fuente Hewlett-Packard, hasta restituir la fuerza magnética a la cruz a su posición original y llevara cero el desequilibrio del detector fotoelectrónico.

Tanto el cabezal fotoelectrónico como el foco luminoso están alimentados por sendas fuentes de tensión estabilizadas al 5% KEPCO ABC-30, con el propósito de eliminar toda posibilidad de señales espúreas provenientes de la red, por haberse previsto largos períodos de medición respecto de un único valor del equilibrio en vacío.

Se destaca como detalles de construcción, dignos de mención en particular, los siguientes:

a) el solenoide ha sido construido con conductores de plata para evitar efectos nocivos de la oxidación; el carretel ha sido hecho de vidrio pyrex y luego soldado al equipo sobre la rama del contrapeso; el aislante utilizado fue lana de vidrio en sus formas de vaina y cinta, con el propósito de poder soportar sin menoscabo algunas temperaturas de hasta 450°C.

b) el núcleo imantable de metal Mu es prácticamente inalterable en el tiempo en cuanto a sus características magnéticas se refiere, para las temperaturas de degasado usadas. Para evitar su oxidación y, luego, inconvenientes por adsorción sobre los óxidos formados, se lo ha encapsulado en vidrio pyrex.

c) el sistema fotoelectrónico es muy sensible a ligeros cambios de la luminosidad ambiente, por lo que fue necesario standarizar la iluminación en el laboratorio y proteger todo el equipo con cortinados opacos, negros, cubriéndose la parte de la cámara de reacción, a la cual está adosado el cabezal fotoeléctrico, con una caja impenetrable a la luz. Figs. II-6, II-7, II-8.

Sucesivas calibraciones de la microbalanza han mostrado que la reproducibilidad de las pesadas era superior al 1% respecto del valor medio, en el peor de los casos.

Los jinetillos de calibración fueron a su vez calibrados en una microbalanza Mettler mod. M-5, cuya precisión es de $\pm 1 \mu\text{g}$. La desviación de las pesadas respecto del promedio era del orden de $\pm 2 \mu\text{g}$. en jinetillos que pesaban entre 300 y 10.000 μg ; es decir, que la incidencia del error de la pesada de los jinetillos era menor que el 1% en el caso más desfavorable y del orden del 0,1% en el resto.

Toda vez que haya tenido lugar un accidente, hubo que someter a la microbalanza a una recalibración; lo mismo que cuando hubo que efectuar reformas.

Se destaca el hecho fundamental para este método experimental y que consiste en la relación lineal entre la variación de la masa de la probeta y la corriente de equilibrio al cuadrado, i^2 , por una parte y la expresión (2-1) por la otra. Es decir:

$$\Delta m = a i^2 + b \quad (2-2)$$

Δm : variación de la masa

a y b : constantes características de la balanza y del circuito de compensación.

i : corriente de compensación en equilibrio correspondiente a Δm .

Las curvas de calibración en aire a presión ambiente y en vacío (10^{-2} torr) son paralelas dentro del error experimental, lo que significa que es posible estimar el efecto del empuje simplemente por consideraciones geométricas y diferencia de las densidades. Para el caso del hidrógeno el efecto es despreciable.

Sucesivos corrimientos del cero de la balanza demostraron que la relación entre $\Delta(\Delta m)$ y Δi^2 era independiente de la posición del punto de equilibrio inicial elegido, i_0 .

Luego:
$$\Delta(\Delta m) = \Delta m_i - \Delta m_o = (i_i^2 - i_o^2) / \alpha \quad (2-3)$$

α : pendiente de la recta de calibración*

Esta comprobación tiene fundamental importancia para la validez del método que, como se verá más adelante, involucra corrimientos del cero toda vez que debe procederse al degasado del aparato y de la probeta, puesto que esta última debe ser arrestada. Por lo tanto, conociendo las diferencias ($i_i^2 - i_o^2$), donde i_o^2 ha sido establecido después de la operación de degasado, previo a la iniciación de la reacción del hidrógeno con el tantalio, se obtiene el valor real de la variación de la masa de la probeta, dividiéndola por la sensibilidad. (α)

Eso significa que no interesa que el cero de la balanza permanezca en un mismo valor para todas las experiencias, sino que sea mantenida constante la sensibilidad, α , para todo el rango de la variación de masa y para cualquier valor de la corriente de equilibrio inicial, i_o^2 .

II - 3. DESCRIPCION GENERAL DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

En la figura II-9 se muestra el esquema general de todo el aparato.

La probeta de tantalio pende de la balanza mediante una fibra muy fina de molibdeno y está alojada en una de las ramas de la cámara de reacción, dentro del horno, rodeada por el dispositivo de bombardeo electrónico. A su vez, el contrapeso de oro está alojado en una rama simétrica del mismo horno.

La fibra-soporte de la probeta lleva un núcleo imantable de metal Mu, con el objeto de poder atraerla hasta el contacto de alta tensión, a los efectos del degasado por bombardeo electrónico. También la fibra del contrapeso lleva uno de esos núcleos, que se utiliza para la compensación de la variación del peso de la probeta mediante la fuerza magnética del solenoide.

La cámara que aloja a la balanza posee dos prolongaciones tubulares en la parte superior, que se utilizan para facilitar el reemplazo de la probeta y del contrapeso.

El hidrógeno es purificado por diálisis a través de una membrana de paladio-plata, siendo almacenado en un depósito de unos 10 lt de capacidad y es admitido a la cámara de reacción mediante la válvula de pérdida regulada Granville - Phillips.

La presión del hidrógeno dentro de la cámara de reacción es medida con el manómetro de capacitancia (Granville - Phillips), del tipo diferencial, referido a otro absoluto a mercurio, (en U).

El vacío se efectúa mediante un sistema convencional de bombeo: bombas de vacío mecánica y difusora y trampa a nitrógeno líquido, que comunica con la cámara de reacción mediante la válvula de ultra-alto vacío Varian.

El cabezal fotoeléctrico detector de la deflexión de la cruz está montado sobre uno de los extremos de la cámara que aloja a la balanza, donde hay una ventanilla de vidrio pyrex, pulida ópticamente*.

Toda esa parte de la cámara de reacción está blindada contra la luz ambiente a los efectos de evitar señales espúreas, teniendo la luz acceso solamente por las bocas de conexión de las dos ramas verticales de la misma.

La parte superior del equipo, hasta la mesada de "Sindanjo", es cubierta por el horno de degasado toda vez que se debe proceder a una operación de degasado de todo el equipo.

Las uniones entre los distintos componentes en la zona de ultra-alto vacío son soldaduras, ya sea vidrio-vidrio o vidrio-metal, que han sido sometidas a la prueba de pérdida con helio.

Para prevenir roturas por dilatación térmica durante los tratamientos de degasado, existen conexiones compensadoras de dilatación entre todo elemento fijo a la mesada de "Sindanjo" y la cámara de reacción (que es "flotante"). Por razones de simplicidad no figuran en el esquema general.

El equipo está provisto de un montaje antivibratorio, anclándose las conexiones de pre-vacío, agua, hidrógeno y conductores eléctricos, a puntos fijos, de manera tal de no ser posible la transmisión de las vibraciones externas hasta el aparato.

II - 4. DESCRIPCION DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES.

Horno.-

Posee bobinado antiinductivo, distribuido en tres pares de placas opuestas, formando una "caja", fig. II-10, que contiene dos homogeneizadores de temperatura —tubos de acero inoxidable— dentro de los cuales están ubicadas las dos ramas verticales de la cámara de reacción.

A los efectos de lograr la simetría térmica, se ha determinado los perfiles térmicos del horno a distintas temperaturas para ambas ramas, fig. II-11, a partir de los cuales se ha seleccionado la región común a todos los perfiles que corresponde a la parte donde la temperatura está comprendida entre $T - 10^{\circ}\text{C}$ y T (fig. II-12). Se puede observar que esa región está comprendida entre los 7,5 y 29,5 cm. de altura respecto del fondo del horno. Por lo tanto, colocando la probeta y contrapeso en el centro de dicha región, se puede asegurar una muy alta simetría térmica, reduciéndose así considerablemente el efecto radiométrico.

La temperatura del horno es mantenida en $T \pm 1^{\circ}\text{C}$ con un regulador proporcional DERC y termocupla de Chromel - Alumel, mientras que la temperatura de la probeta es

* desarrollada especialmente para poder ser soldada a la cámara, sin deterioro del pulido óptico.

medida por una termocupla calibrada de Pt-Pt/Rh 10%, dentro de la respectiva rama de la cámara de reacción.

Para reducir la incidencia de las vibraciones provenientes del exterior, se ha provisto al horno de una masa considerable (60 Kg. aproximadamente), haciendo el mismo de base a todo el dispositivo experimental (fig. II-9). Descansa sobre una base triangular, con tornillos calantes, que permiten mantener centrados a la probeta y el contrapeso y la posición vertical de todo el conjunto. Para ello se ha montado solidariamente a la cámara de reacción un péndulo de referencia, no mostrado en la fig. II-9.

Sistema de vacío. -

Como ya se ha visto en la sección II-3, el sistema de bombeo es convencional, en su versión definitiva. Se había utilizado una bomba iónica, conectada directamente a la cámara de reacción, la que tuvo que ser eliminada por sorber grandes cantidades de hidrógeno durante las mediciones, no funcionando (presumiblemente debido al titanio activado de las placas de la bomba) durante la operación en vacío.

La válvula de paso es de marca Varian (de 1 1/2") y la de pérdida regulada, Granville - Phillips.

Los medidores de presión y de vacío son todos calentables hasta los 450°C y entre todos cubren el rango de 10^{-11} a 1.000 torr, distribuidos como sigue:

- a) manómetro a ionización VEECO RG-83/RG-75K en el depósito de hidrógeno purificado; ámbito de medición; 10^{-11} - 10^{-3} torr.
- b) idem en la cámara de reacción;
- c) manómetro a ionización de doble rango VARIAN, con cabezal de alto rango Millitor de presiones (10^{-5} - 1 torr) en la cámara de reacción;
- d) manómetro a capacitancia GRANVILLE - PHILIPS (modificado para el rango de hasta 1000 torr); diferencial, referido al manómetro a mercurio, cuya presión de referencia en el bulbo es de 10^{-2} torr), que permite hacer lecturas con $\pm 0,2$ torr. De esta manera se puede medir presión dentro de la cámara con relativa precisión, sin contaminarla con vapores de mercurio, siendo además, el cabezal del manómetro a capacitancia degasable a 450°C.

Se ha desarrollado un dispositivo de manutención del nivel constante del nitrógeno líquido en la trampa de condensación, a base de un termostato de refrigerador, modificado para bajas temperaturas, un termo de gran capacidad y un dispositivo de calentamiento del nitrógeno líquido dentro de aquel, que expulsa el líquido a través de un sifón. El nivel en la trampa puede ser mantenido gracias a ello durante semanas.

Dispositivo de degasado de la probeta. -

Su propósito es el de calentar la probeta "in situ" casi hasta su punto de fusión, inmediatamente antes de la reacción de absorción.

Está ubicado en la inmediata vecindad de la probeta, dentro del horno, debiendo ser por lo tanto, a prueba de calor.

En esencia es un trífodo (Figs. II-13, II-14 y II-15), haciendo la probeta de ánodo. Sus componentes principales son: soporte, grilla, filamentos.

El soporte está hecho de varilla de cuarzo de 2 mm. de diámetro, autocentrado respecto de la cámara de reacción. Está provisto de unas "copitas" sobre los parantes, Fig. II-13, II-14), cuya misión es prevenir la formación de películas continuas de metal evaporado, que daría lugar a corto-circuitos entre los componentes del trífodo, en virtud de su orientación peculiar.

Originariamente los conductores de corriente de los filamentos y de tensión de la grilla eran de tungsteno o molibdeno; los filamentos de tantalio, por su baja función trabajo (ref. 7, pág. 372), (23) y la grilla de molibdeno. Sin embargo, la práctica demostró que esos materiales son muy vulnerables a la acción del aire, que irrumpía en la cámara cada vez que se producía una rotura accidental a temperatura, hecho bastante frecuente durante la puesta a punto del método.

Los conductores de tungsteno y molibdeno fueron reemplazados por alambres de oro 24 K, rematados en el extremo inferior (en contacto con los filamentos calientes) por platino, decidiéndose reemplazar el tantalio de los filamentos por un elemento del grupo de metales nobles, análogamente la grilla, anteriormente hecha de molibdeno.

En base a una comparación de las propiedades mecánicas (24, 25, 26), térmicas (24, 27) eléctricas (24, 28, 29, 30), resistencia a la oxidación (25, 31, 32, 33, 34, 35) y tensión de vapor de los óxidos (31, 36, 37, 38), se ha optado por colocar filamentos de iridio, en reemplazo de los de tantalio y para sustituir el molibdeno de la grilla por una aleación Pt - Ir 3%, cuyas propiedades mecánicas a las temperaturas correspondientes a este trabajo son considerablemente superiores a las del platino puro.

De las pruebas efectuadas con los filamentos de iridio, surgió la conclusión que, para extraer una adecuada corriente de emisión, hacía falta utilizar muy altas temperaturas, con la consiguiente posibilidad de contaminación de la probeta por vapores de ese metal, amén de una vida muy limitada.

Hayward y Taylor (39) habían tenido éxito para aumentar la emisión de filamentos de tungsteno a una dada temperatura, recubriéndolos con hexaboruro de lantano, según técnica de Buckingham y Steckelmacker, consistente en la deposición electroforética del hexaboruro finamente dividido y ulterior sinterizado a 1400° K en vacío.

En el caso particular de este trabajo se utilizó la técnica de deposición cataforética de Favreau (40) para recubrimiento de filamentos de renio, utilizándose como medio de suspensión el alcohol metílico y sinterizado posterior a 1600°C - 1700°C a $P < 10^{-6}$ torr.

El resultado del recubrimiento de los filamentos con hexaboruro de lantano, respecto de una mejora sustancial en la emisión, fue negativo, y por lo tanto, no se pudo rebajar la temperatura de operación de los filamentos de iridio, a pesar de haber tenido estos una relación superficie / volumen muy favorable.

Consecuentemente, se optó luego por un compromiso, instalándose un filamento de tantalio y otro de iridio toriado (de los utilizados en el analizador cuadrupolar de gases residuales, VARIAN) que demostró poseer una relativamente alta eficiencia en las pruebas previas.

Con el objeto de eliminar toda posibilidad de contaminación de la probeta por vapores del filamento caliente, se prefirió utilizar el de tantalio hasta su agotamiento y destrucción, y sólo luego recurrir al del iridio toriado. Sin embargo, la práctica demostró

la inutilidad de este último filamento, presumiblemente debido a la reducción de la toria por el hidrógeno de las mediciones anteriores.

La combinación final utilizada fue de un filamento de tantalio y uno de tungsteno, como reserva, para poder trabajar a bajas temperaturas de equilibrio, donde la solubilidad del hidrógeno en tantalio (2, 11, 15, 16) es muy elevada y podría conducir a la fragilización de un filamento de dicho material (1).

En resumen, el diseño final del dispositivo de bombardeo electrónico comprende: conductores de oro —con terminales de platino, grilla de Pt/Ir 3% y, un filamento de tantalio y uno de tungsteno.

La probeta haciendo de colector, es conectada a la fuente de alta tensión mediante un núcleo de metal Mu (fig. II-9) por acción de un electroimán a corriente alterna.

Como se verá en otra sección, la probeta es soportada por una fibra de tungsteno rígida, con el objeto de evitar flexiones excesivas, en virtud del campo eléctrico aplicado durante el bombardeo electrónico, y eliminar de esa manera las posibilidades de formación de cortocircuitos entre aquella y la grilla, mediante el limitador de desplazamiento.

El prototipo del dispositivo fue ensayado en alto vacío, habiéndose obtenido las siguientes condiciones, correspondientes a la fusión incipiente de la probeta:

$$I_{\text{filam.}} = 4 \text{ A}$$

$$I_{\text{grilla}} = 90 \text{ mA}$$

$$V_{\text{grilla}} = 0,35 \text{ KV}$$

$$I_{\text{probeta}} = 120 \text{ mA}$$

$$V_{\text{probeta}} = 2,8 \text{ KV}$$

para filamento de tantalio, de 0,25 mm. de diámetro, siendo el punto de fusión del tantalio de 3000°C aproximadamente (7, 41).

La temperatura máxima es alcanzada en instantes, siendo su distribución uniforme, dentro del error de apreciación (pirómetro óptico).

Por lo tanto, reduciendo un poco la tensión de la probeta, V_p , son reproducidas las condiciones de degasado, empleadas por E. A. García para el degasado de sus probetas (2).

Durante el degasado, debe cuidarse de no exceder un valor crítico de la presión, so pena de inducir descargas en gas, con grave riesgo para la integridad de la fibra de molibdeno y de formación de corto-circuitos entre grilla y probeta.

En ciertas circunstancias, hay lugar a la acumulación de cargas electrostáticas sobre las paredes de la cámara de reacción, anulando el libre desplazamiento de la balanza. No se pudieron establecer reglas generales para superar estos eventos, habiéndose constatado demoras considerables en cada uno de ellos.

Para temperaturas de operación más bajas y degasados menos severos del equi-

po se utiliza para las paredes internas un revestimiento conductor a base de Cl_3Sb (42), que no prosperó en este trabajo, dadas las temperaturas de operación y la atmósfera (reductora) de hidrógeno. Por consiguiente, el problema de las cargas electrostáticas pudo ser evitado sólo con el empleo de muchas precauciones.

Sistema de purificación del hidrógeno. -

Consta de un tubo de aleación Pd/Ag 20% * (fig. II-9), dentro de una cámara de cuarzo, calentada por una resistencia externa. El hidrógeno comercial es admitido a un reservorio inflable de PVC, a la presión atmosférica, y de ahí sobre el tubo de paladio-plata, cuyo recinto es previamente evacuado a 10^{-2} torr.

El caudal del hidrógeno purificado se regula con la temperatura de operación. Pero dado el gran volumen de la cámara de reacción, es necesario recolectar, en el depósito dicho gas durante unas 8 horas, habitualmente durante la noche.

Según información disponible, hay una enorme reducción de las impurezas en el hidrógeno purificado respecto del comercial (43), del orden de $1:10^{10}$ (44).

Además, el dializador caliente del hidrógeno constituye una excelente válvula, utilizado para reducir la presión en la cámara, sin perturbaciones mecánicas del sistema.

Horno de degasado del aparato. -

Es constituido por una caja hecha de aluminio, aislada por dentro por una capa de cartón de amianto de 10 mm. de espesor y la capa de aire comprendida entre el amianto y el aluminio. Posee dos bobinados independientes, de modo de poder mantener una temperatura base con uno y variarla con el otro. Se alcanza una temperatura máxima del orden de los 450°C .

De hecho, tuvo que limitarse la temperatura de degasado a unos 320°C en razón de las soldaduras existentes de cloruro de plata y de cabezales de medición de vacío, hechos de vidrio de bajo punto de ablandamiento, inferior al del pyrex, empleado para todo el resto del aparato.

Este horno está suspendido del techo, mediante poleas y contrapeso, para poder ser colocado suavemente sobre el equipo.

II - 5 PROBETA Y CONTRAPESO.

La probeta es un trozo de alambre de tantalio** purificado por fusión zonal por haz electrónico, cuyas impurezas son:

Al	< 20
B	< 1
C	< 30
Cd	< 5
Co	< 20
Cr	< 20
Cu	< 40
Fe	< 100
H	2,2

* Johnson, Matthey - London

**Wah Chang Corp., Oregon, U. S. A.

Mg	< 20
Mn	< 20
Mo	< 20
N	< 48
Ni	< 20
O	< 50
Pb	20
Si	100
Sn	< 20
Ti	150
V	20
W	200
Zn	20

La probeta tiene una masa de 0,4 g y 1 mm. de diámetro y está soldada a punto a un alambre de tungsteno de 0,3 mm. de diámetro y 100 mm. de longitud, que está a su vez unido a la fibra de molibdeno, que pende de la cruz. La disposición de todos es tos elementos puede apreciarse en la fig. II-16.

El propósito del alambre de tungsteno es doble: resistir las altas temperaturas del degasado de la probeta (2700°C aprox.) y la fuerza flexionante, ya considerada en la sección anterior. Se sabe además, que el tungsteno no disuelve hidrógeno en forma apreciable (45, 46).

El material del contrapeso fue seleccionado, teniendo en cuenta los siguientes requisitos:

Inercia frente al hidrógeno, densidad comparable a la de la probeta para reducir el efecto del empuje, baja tensión de vapor y resistencia a la oxidación. El metal que reúne todas estas condiciones es el oro y para ello fue adoptado un trozo de alambre de 1 mm. de diámetro, unido a la cruz de una manera exactamente igual que la probeta.

Las fibras de molibdeno tuvieron que ser recocidas en alto vacío a 1500°C, bajo tracción a los efectos de su enderizado, para prevenir desviaciones respecto de la vertical y variaciones de elongación en el tiempo. Idéntico tratamiento aplicado al tungs-teno dió origen a fibras inservibles en virtud de su fragilización.

CAPITULO III

EL METODO DE MEDICIONFundamento. -

Suponiendo condiciones ideales de operación, se obtendrían los valores de la solubilidad de equilibrio, introduciendo hidrógeno a una dada presión P y temperatura T, la probeta previamente degasada y midiendo, luego de transcurrido un tiempo prudencial de espera, la corriente i_p de equilibrio.

La fracción molar del hidrógeno disuelto sería:

$$N_H = \frac{\frac{i_p^2 - i_0^2}{\alpha \cdot \mu_H}}{\frac{i_p^2 \cdot i_0^2}{\alpha \cdot \mu_H} + \frac{m_{Ta}}{\mu_{Ta}}} \quad (3-1)$$

i_0 : corriente de equilibrio de la balanza en vacío
 i_p : corriente de equilibrio de la balanza a P y T
 μ_H : peso atómico del hidrógeno = 1,008 \approx 1
 μ_{Ta} : peso atómico del tantalio : 180,948 \approx 181
 α : pendiente de la recta de calibración ($\text{mA}^2/\mu\text{g}$)
 m_{Ta} : masa de la probeta de tantalio en μg

Se podría construir la isoterma de absorción determinando equilibrio para distintos valores de P, a una dada temperatura. Sin embargo, se ha observado lo siguiente:

- a) Una vez concluida la operación de degasado de la probeta, se tarda bastante tiempo en estabilizar la balanza - hasta 20 minutos a veces - luego de haberla desarrestado del contacto de alta tensión. Lo cual supone posibilidad de contaminación de la probeta en mayor grado que el admisible (ref. 2, pág. 67)
- b) Agregado el hidrógeno, la balanza acusa una variación negativa de la masa, como si la probeta perdiera peso (al iniciarse la reacción).
 Las mediciones de absorción sobre la probeta inmediatamente después de degasado el equipo — previo bombardeo electrónico — no eran reproducibles para distintas experiencias a una misma presión.
 Sin embargo, habiéndose saturado todo el equipo con la máxima presión de hidrógeno, inmediatamente después de finalizado el degasado del equipo, y ulterior degasado de la probeta contra vacío, se observa que las mediciones de equilibrio son reproducibles. Este hecho hizo sospechar sobre la posibilidad de existencia de efectos de adsorción del hidrógeno sobre la balanza misma y el resto de sus componentes.
- c) Las cinéticas son mucho más bajas que las observadas previamente (2), lo que confirmaría el hecho de la contaminación de la probeta durante el período de la estabilización de la balanza, previo a la introducción del hidrógeno.

Siguiendo el esquema ideal de cálculo (3-1), se realizaron mediciones de equilibrio —de absorción y desorción— sin solución de continuidad, con un único degasado de la probeta al comienzo de cada serie; se aplicó para cada presión la relación (3-1) y se construyó de ese modo la curva N_H vs. \sqrt{P} (genérica).

Método de degasado. -

Se había observado que las velocidades de reacción aumentaban considerablemente en función de la presión decreciente de la atmósfera residual. En condiciones muy favorables se podía obtener una presión total de gases residuales menor que $1 \cdot 10^{-8}$ torr —por agregado de una bomba iónica, comentada anteriormente— para las cuales habría que concluir la experiencia entre 100 y 120 segundos, según E.A. García (2), para un grado de contaminación de la superficie máximo del 10%. Ello no era posible, a causa del largo tiempo de amortiguamiento de la balanza, después de desarrestada del contacto de alta tensión.

Habiéndose cumplido con el requisito de la "pre-saturación" comentada más arriba*, luego de haberse evacuado la cámara de reacción, era dable suponer que habría una fuerte contribución a la presión total de gases residuales por parte del hidrógeno, por desorción de las paredes.

Además, puede aumentarse cuanto se quiera la relación de la presión del hidrógeno respecto de la presión total de los gases residuales, haciendo fluir ese gas por el sistema. Por lo tanto, siendo la presión de hidrógeno varias veces superior a la de los demás gases residuales, se puede disponer de una atmósfera "residual", cuya presión total es casi idéntica a la presión parcial del hidrógeno.

Esto constituye la base del "método de degasado de la probeta a presiones parciales reducidas de las impurezas residuales", equivalente a la técnica de degasado convencional contra ultra alto vacío, con una presión total de gases residuales varias órdenes inferior a la de este método.

Habiéndose llevado a cabo este método de degasado, se observó que a temperaturas entre 650°C y 700°C — a las cuales las cinéticas son tales que se alcanza equilibrio antes de amortiguarse la balanza— se obtuvo en cada caso isothermas de absorción y desorción coincidentes, lo que confirma la inexistencia del efecto de la "histéresis" en la absorción, en concordancia con otros autores (11).

Para poner a punto el método y la técnica de medición se ha elegido la temperatura de 650°C . Las conclusiones son las siguientes:

- a) Se opera en condiciones de equilibrio, puesto que se observa evoluciones de masa positivas o negativas según disminuya o aumente la temperatura de la probeta, respecto de los 650° , aún para variaciones del orden del grado centígrado. La rápida evolución y estabilización en otro valor de la corriente de compensación, unida a la superposición de las isothermas de absorción y desorción, corrobora la aseveración de que se trata de condiciones de equilibrio.
- b) Distintas series de mediciones —siempre a 650°C — dan isothermas corridas paralelamente entre sí, haciendo suponer, por lo tanto, que un parámetro desconocido está afectando las mediciones.

*ver b de pág. ant.

En la fig. III-1 puede apreciarse ese paralelismo para tres isotermas a 650° C, elegidas al azar.

Todo ello dió origen a una profundización del estudio del denominado "efecto radiométrico" (ref. 21, pág. 111 y ss.), cuyo aspecto general se presenta para tres temperaturas distintas en la fig. III-2.

Se deduce de ahí que el Δi^2 observado depende intensamente del valor de la corriente de equilibrio en vacío, Δi_0^2 , mientras que i_0^2 depende a su vez muy fuertemente del valor absoluto de la presión, a la que es medido, como puede inferirse del altísimo valor de la pendiente $\Delta i^2 / \Delta \sqrt{P}$ a $10^{-6} P \leq 10^{-2}$ torr. Es decir, una pequeña variación en \sqrt{P} trae aparejada una variación muy grande en Δi_0^2 , lo que es equivalente, en Δm .

Por consiguiente, surgió como imprescindible la redefinición de las condiciones de operación, respecto de la incidencia indeterminada del efecto radiométrico sobre el valor de la corriente de equilibrio en vacío, i_0 .

EL "METODO DEL BLANCO"

El equilibrio en vacío se estaba tomando hasta ese momento a $P \leq 5 \cdot 10^{-6}$ torr, zona donde la presión de los gases desorbidos de las paredes era comparable a la presión total de los gases residuales propiamente dichos (se supone ya las paredes saturadas con hidrógeno) y, por lo tanto, la variación relativa de la presión total residual en función del degasado de las paredes era muy grande y, por lo visto, inadecuado ese rango de presiones a los fines de ser utilizado como referencia.

Hubo que trasladar, por consiguiente, la referencia i_0 a una región de presiones tal, que la contribución del degasado de las paredes fuera despreciable. Para ello se eligió el valor de la presión de $2 \cdot 10^{-3}$ torr, que es tres órdenes de magnitud mayor al valor anterior y en ese rango se pueden medir las presiones con mucha precisión si se utiliza el cabezal Millitor del vacuómetro de doble ámbito, Varian. Además, se ha contemplado, que a la presión de hidrógeno de $2 \cdot 10^{-3}$ torr fuera despreciable la solubilidad en el tantalio a las temperaturas de interés. Se tomó como referencia la isoterma más baja de Kofstad y col. (11) 164°C, donde a $P = 10^{-3}$ torr la solubilidad apenas alcanza a $N_H = 0,1\%$ debiendo tomarse en cuenta que la reacción entre tantalio e hidrógeno es exotérmica y, por lo tanto, a medida que aumente la temperatura, el error experimental cometido a 10^{-3} torr será menor. En la práctica, se puede suponer concentración nula a esa presión.

Se realizaron series de mediciones "en blanco" con probeta inerte, a todas las temperaturas de operación, habiéndose obtenido una relación entre Δm aparente y \sqrt{P} . A continuación se reprodujo exactamente el procedimiento del ensayo en "blanco", con la probeta de tantalio.

Para el ensayo en "blanco" se ha utilizado tungsteno, inerte al hidrógeno (45, 46).

Se obtiene la masa aparente de absorción del hidrógeno en tantalio por diferencia entre las variaciones de masa aparentes de la probeta y del blanco.

$$m_H^{ap} = \Delta m_H^{ap}(T_0) - \Delta m_H^{ap}(W) \quad (3-2)$$

que difiere en general del valor verdadero, m_H , en una constante, proveniente del corrimiento de los ceros a la presión de referencia a 10^{-3} torr.

$$i_0^2(T_0) - i_0^2(W) = C \quad (3-3)$$

cuya relación con el cálculo se verá más adelante.

Procedimiento experimental. -

A continuación se da toda la secuencia de operaciones partiéndose del aparato funcionando en vacío, estando todas las secciones interconectadas. Se denotará con subíndice o a la presión de los gases residuales en cualquier etapa del proceso.

- a) A $P_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ torr a $T^\circ\text{C}$, se estima que el aparato se encuentra en condiciones de ser sometido al degasado. El valor de P_0 indicado fue fijado como presión límite residual para evitar una oxidación excesiva de la probeta.
- b) Se desmonta todo elemento sensible al calor (cabezal fotoeléctrico, transmisores del movimiento de las válvulas de ultra-alto vacío, conexiones eléctricas auxiliares, etc.) y se calienta el horno principal a 730°C .
- c) Se coloca el horno de degasado en posición, apoyándolo sobre la mesada de "Sindanjo". Después de 2 horas de conectado, se alcanza a los 320°C , que es la temperatura habitual para esta operación.
- d) Se deja el equipo a 320°C durante 12 hs., controlándose la presión tanto en la cámara como en el depósito de hidrógeno.
- e) Desde horas antes de finalizar el período de degasado, se procede al degasado de las grillas de los medidores de vacío y de los filamentos del dispositivo de bombardeo electrónico.
- f) A continuación se procede al degasado de la probeta, con el objeto de eliminar la mayor proporción de la contaminación, incorporada por aquella durante el degasado del equipo.
- g) Se interrumpe el degasado, enfriándose la parte superior del aparato, llevándose además a la temperatura de trabajo en el horno principal.
- h) Se vuelven a montar todos los componentes, retirados al comienzo, restableciéndose las conexiones interrumpidas; y se cubre el cabezal fotoeléctrico con el blindaje lumínico ya comentado.
- i) Se inicia la purificación del hidrógeno y su almacenamiento en el depósito. Simultáneamente se inicia el período de estabilización de los circuitos electrónicos de control de la microbalanza, que puede demandar unas 8 horas.
- j) Previo degasado de los cabezales de medición del vacío y del dispositivo de bombardeo electrónico, se procede al degasado definitivo de la probeta, mediante bombardeo electrónico, bajo corriente de hidrógeno ($P_H < 1 \cdot 10^{-4}$ torr).
- k) Se desarresta la probeta del contacto de alta tensión y se trata de amortiguar en el tiempo más breve las oscilaciones de la balanza, con la ayuda del servocompensador y mientras tanto,
- l) Se procede a ajustar el cero del cabezal del manómetro de capacitancia.
- m) Se cierra la válvula de paso Varian, dejando aumentar la presión del hidrógeno — cuyo flujo no se había interrumpido — hasta $P = 2 \cdot 10^{-3}$ torr — medida con el cabezal Millitor,

Varian, y se determina la corriente de equilibrio, i_0 , de referencia, y luego

- n) Se lleva la presión del hidrógeno a $P_{H_2} = 6 \cdot 10^{-1}$ torr y se toma el segundo punto de referencia i , luego
- o) se va agregando hidrógeno en una secuencia de presiones más o menos densa, según la temperatura de operación, hasta los 50 torr aproximadamente. A partir de ese punto, los aumentos de presión son escalonados de a 50 torr cada vez, hasta alcanzarse el máximo posible.
- q) Se hace vacío. Se degasa la probeta a baja tensión con el dispositivo de bombardeo electrónico, repitiéndose todo el ciclo.

Este procedimiento se hace en todos los detalles para la probeta de tantalio como para el tungsteno inerte, con el objeto de poder computar la diferencia 3-2.

En realidad se realizó la determinación de las isoterms en la secuencia siguiente:

- 1) Isotherma a 700°C hasta 500 torr.
Isobara de 500 torr desde 700 a 402°C
Isotherma de desorción de 402°C desde 500 torr hasta 0 torr.
- 2) Isotherma de 650°C hasta 400 torr.
Isobara de 400 torr hasta 402°C
- 3) Luego en orden descendente hasta los 400 torr las isoterms de 600°C , 550°C , 500°C , 450°C , 402°C , 357°C y 291°C .

Método de elaboración de los datos experimentales.-

La información obtenida por el procedimiento descrito en la sección precedente consiste en relaciones de la variación aparente de la masa de la probeta o del tungsteno ("blanco") en función de la presión del hidrógeno, a una dada temperatura.

La diferencia de las variaciones aparentes de la masa de la probeta y del "blanco" a $T^\circ\text{C}$ a una dada presión P_H , será igual a la masa aparente de hidrógeno absorbido más una constante, según (3-2) y (3-3).

Es decir

$$m_{H_2}(\text{verdadero}) = m_H(\text{aparente}) + C$$

$$m_H(\text{verd.}) = \left(\frac{i_p^2 - i_0^2}{\alpha} \right)_{T_a} - \left(\frac{i_p^2 - i_0^2}{\alpha} \right)_W + C \quad (3-4)$$

y $c \geq 0$

y por lo tanto, el N_H verdadero:

$$N_H^v = \frac{\frac{m_H^{(a)}}{\mu_H} + \frac{C}{\mu_H}}{\frac{m_H^{(a)}}{\mu_H} + \frac{C}{\mu_H} + \frac{m_{Ta}}{\mu_{Ta}}} \quad (3-5)$$

numéricamente:

$$\mu_H \approx 1 \quad m_{Ta}/\mu_{Ta} = K_{Ta}$$

$$N_H(v) = \frac{m_H^{(a)} + C}{m_H^{(a)} + C + K_{Ta}} \quad (3-5')$$

Las mediciones de las isothermas de absorción por tantalio y "blanco" no han sido efectuadas exactamente a las mismas presiones. Se lleva a un mismo grafico las variaciones aparentes de la masa, tanto de la probeta como del "blanco", obteniéndose por procedimientos gráficos la diferencia entre esas dos variaciones, para los valores de la presión correspondiente a la absorción por parte de la probeta. (ver fig. III-3).

En las tablas III-1 y III-2 figuran las isothermas de absorción del "blanco" (W) y del tantalio, $\Delta m_H(w)$ y $\Delta m_H(Ta)$ respectivamente, en función de \sqrt{P} , para $T = 402, 450, 500, 550, 600, 650$ y 700°C . Las diferencias Δm_H obtenidas gráficamente (fig. III-2) para los valores de \sqrt{P} que figuran en las tablas III-2 se encuentran en la tercer columna de estas últimas. Los valores de las diferencias pueden estar adicionados de una constante, de magnitud igual y de signo contrario al de la ordenada al origen de Δm_H vs. \sqrt{P} , por razones de significación física; puesto que para $\sqrt{P} = 0$ debe ser $\Delta m_H = 0$.

La constante de Sieverts, K_S^T , es determinada luego por el método de los cuadrados mínimos, a partir de los pares de valores (\sqrt{P} / m_H^T) para un dado valor de c (ver (3-5')), tal que la ordenada al origen, b , de la regresión lineal sea nula desde el punto de vista práctico. En esas condiciones, la pendiente de la recta obtenida por regresión lineal es considerada como igual a K_S .

Los valores T de N_H así obtenidos figuran en la cuarta columna de las tablas III-2; mientras que K_S , b y el coeficiente de correlación, r , lo hacen en el encabezamiento respectivo.

A juzgar por los altos valores del coeficiente de correlación, r , obtenidos, los resultados de este "método del blanco" pueden ser considerados como muy dignos de fe, pero, desafortunadamente de alcance limitado. En efecto, la mayoría de estas isothermas de absorción había sido realizada a $\sqrt{P} < 20$ y con pocos pares de puntos. La razón de ello estriba en que el presente método de medición fué desarrollado sólo después de haberse producido un gran cúmulo de información experimental, que no podía ser interpretada adecuadamente, por no disponerse de patrones de comparación adecuados. En la sección siguiente se verá el procedimiento de elaboración utilizado para esa información "primitiva", para la cual el "método del blanco" sirvió de referencia.

La diferencia fundamental entre los métodos del blanco y convencional reside en que el primero tiene en cuenta el llamado "efecto negativo" y en el haber realizado mediciones en el entorno de $P = 0$. Por consiguiente, el máximo error experimental, en el caso del método convencional, corresponderá a los datos experimentales de la región de las bajas presiones de hidrógeno.

ELABORACION DE LOS RESULTADOS DEL METODO CONVENCIONAL

Como ya se habfa dicho, el método experimental habfa consistido en la medición de la variación de la masa de la probeta en función de la presión del hidrógeno presente en la cámara de reacción, según el esquema de operaciones descrito anteriormente.

Tal como puede observarse en el caso particular de la fig. III-1 (650°C), se obtiene, en general, para cada temperatura series de resultados $\Delta m_H(\sqrt{P})$ paralelas entre sí y corridas una respecto de la otra, indicando que otro fenómeno estaría enmascarando los verdaderos resultados. Aparentemente, se trataría de un corrimiento en las ordenadas; dicho corrimiento sería constante para cada serie y todo debería consistir en la evaluación de esa contribución espúrea. Para descontarla, luego, del efecto propio de la absorción del hidrógeno por el tantalio.

Partiendo de la base que el máximo error de medición se cometería en el entorno de $P = 0$, debido a los efectos anómalos propios de la microbalanza, y que la sola condición de contorno conocida existe justo para ese valor de la presión (a $P \rightarrow 0$, $\Delta m_H \rightarrow 0$ y, por lo tanto $N_H = 0$), y para la cual se ha realizado muy pocas mediciones, se deduce que es necesario desarrollar otro criterio de significación física, que permitiese el aprovechamiento de los resultados experimentales.

En efecto, partiendo de la expresión (3-5') y del cumplimiento de la ley de Sieverts entre $\sqrt{P} = 0$ y $\sqrt{P} = \sqrt{P}_{\max}$, correspondiente a una dado $N_H(\max)$ se tiene que:

$$N_H = K_S^T \sqrt{P} \quad (3-6)$$

y luego:

$$m_H^{(a)} = \frac{K_S^T \cdot K_{Ta} \sqrt{P}}{1 - K_S^T \sqrt{P}} - C \quad (3-7)$$

dónde K_S^T y C son parámetros indeterminados.

Aceptando la hipótesis que la relación experimental $m_H^a = f(\sqrt{P})$ difiera de la verdadera, $m_H^a = f(\sqrt{P})$, solamente en una constante, C , se podría afirmar que la pendiente para $\sqrt{P} \rightarrow 0$ debería ser la misma para ambas funciones. Es decir,

$$\frac{dm_H^{(a)}}{d\sqrt{P}} = \frac{dm_H^{(v)}}{d\sqrt{P}} = K_S^T \cdot K_{Ta} \quad (3-8')$$

para $K_S^T \cdot K_{Ta} \ll 1$.

Ello se justifica mediante el siguiente razonamiento, basado en valores de la constante de Sieverts, K_S^T , para los 400°C (11, 13) dicha constante es inferior a 1/60

$$K_S^{400} \leq 1/60$$

Por consiguiente, para $\sqrt{P(\text{torr})} \leq 20$, la (3-7) pasa a ser:

$$m_H^{(a)} = K_S^T K_{Ta} \sqrt{P} - C \quad (3 - 10)$$

despreciando el producto $K_S^T P = 0,3$ frente a la unidad.

El significado de (3 - 10) consiste esencialmente en que los puntos experimentales (m_H, \sqrt{P}) se encontrarán sobre una recta, dentro de una desviación máxima de un 30% para algunos de los puntos. A temperaturas mayores que 402°C, K_S^T decrece y, por lo tanto, debe esperarse desviaciones menores respecto de la linealidad que en el caso de dicha temperatura, haciendo el método más válido aún.

Tomando entonces valores de m_H^a y \sqrt{P} no demasiado alejados del origen ($\sqrt{P} \rightarrow 0$) se tendrá pues, una pendiente igual a $K_S^T \cdot K_{Ta}$ y una ordenada al origen c razonablemente aproximadas, de acuerdo a (3 - 8) y (3 - 10), siendo K_{Ta} una constante conocida. La obtención de K_S^T es, por consiguiente, inmediata, utilizándose sólo a los fines estimativos. En cambio, el corrimiento c es usado como punto de partida para los sucesivos cálculos de iteración para la obtención de rectas pasando por origen en el espacio (N_H, \sqrt{P}), respetando ciertas condiciones.

Dichas condiciones son:

- que la pendiente entre $\sqrt{P} = 0$ y $\sqrt{P} = \sqrt{P}_{\max}$ coincida con el valor obtenido por el método del blanco"
- que dicha recta pertenezca a todos los puntos entre 0 y \sqrt{P}_{\max} , salvo algunos de ellos pertenecientes al entorno de $\sqrt{P} = 0$, que son eliminados oportunamente del cálculo.
- que la precisión del cálculo sea comparable a la del "método del Blanco".

De esa manera se puede determinar adecuadamente la región de las composiciones $N_H(\sqrt{P})$ para $P > P_{\max}$, donde el sistema Ta - H se aparta del descrito por la ley de Sieverts.

El método de los cuadrados mínimos ha sido utilizado tanto para el cálculo de aproximación mediante la (3 - 10) como para el final, exacto, mediante las ecuaciones (3 - 5') y (3 - 6'). Eliminando pares de valores (m_H, \sqrt{P}) cerca del origen, se pudo lograr coincidencia de las pendientes, K_S^T , con las obtenidas por el "método del blanco", para un dado grado de correlación lineal. De tal manera, pudo extenderse el ámbito de la determinación del equilibrio hasta $\sqrt{P} = 25$.

En las tablas III-3 se presenta los resultados experimentales de m_H^a , la masa aparente de hidrógeno incorporada por la probeta, en función de \sqrt{P} , para las temperaturas de reacción de 402, 450, 500, 550, 600, 650 y 700°C, así como los respectivos valores de la concentración, N_H , calculados mediante el método de los mínimos cuadrados y las ecuaciones (3 - 5') y (3 - 6). En el encabezamiento de dichas tablas figuran, además, los resultados de la regresión lineal de la aproximación - ecuación (3 - 10) - y del cálculo riguroso - ec. (3 - 5'). Puede apreciarse en la mayoría de los casos una relativa buena coincidencia de los valores de K_S^T de la aproximación y del cálculo riguroso.

En un anexo de estas tablas se da un resumen de la información recopilada de otras fuentes para un ámbito similar de temperaturas, a los fines de poder establecer las comparaciones pertinentes.

Finalmente, se procedió al cálculo de K_S^T más probable para cada temperatura T , procesando por el método de mínimos cuadrados todos los pares de valores (N_H, \sqrt{P}) que habían sido obtenidos por los dos métodos (del "blanco" y convencional), lográndose una expresión analítica para la relación de la fracción molal del hidrógeno, N_H con la presión, P , que es del tipo:

$$N_H = K_S^T \sqrt{P} \pm q \quad (3 - 12)$$

dónde q es menor que el error experimental. En la tabla III - 4, puede encontrarse un resumen de esta relación para las diversas temperaturas utilizadas en este trabajo. Por otro lado, en las figs. III - 4 a III -11 se muestra las diversas isotermas obtenidas, correspondientes a las tablas III-1 y III-2.

En la tabla III- 5, se muestra los valores de la presión del hidrógeno en equilibrio con la solución tantalio-hidrógeno, P_H^e , para las distintas temperaturas utilizadas en este trabajo y para los valores de N_H que serán utilizados en los capítulos siguientes para el cálculo de las magnitudes termodinámicas.

CAPITULO IV

FUNCIONES TERMODINAMICASEnergía libre de formación.-

La ecuación para la energía libre de formación para una solución (i) de Ta - H es

$$\Delta F_{fi} = N_{Hi} \Delta \bar{F}_{Hi} + N_{Ta} \Delta \bar{F}_{Ta(i)} \quad (4-1)$$

$$(\Delta F = \Delta H - T \Delta S)$$

donde

$\Delta \bar{F}_{Hi}$ = Energía libre parcial molal de hidrógeno en una dada solución (i) de Ta-H, referida a la energía libre de H₂ puro gaseoso en condiciones standard.

$\Delta \bar{F}_{Ta(i)}$ = Energía libre parcial molal de tantalio en una dada solución (i) de Ta - H, referida a la energía libre de Ta puro.

N_{Hi} = Fracción atómica de hidrógeno en una solución (i) de Ta - H.

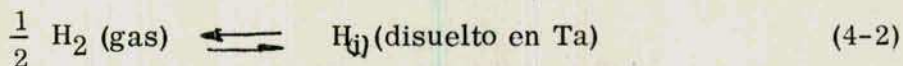
$N_{Ta(i)}$ = Fracción atómica de tantalio en una solución (i) de Ta - H.

Por lo tanto

$$N_{Hi} + N_{Ta(i)} = 1$$

Cálculo de la energía libre parcial molal relativa de hidrógeno en solución.

- Cuando la disolución de hidrógeno en tantalio se expresa como



la energía libre parcial molal relativa de hidrógeno en una dada solución (i) de Ta-H es
(11)

$$\Delta \bar{F}_{Hi} = \bar{F}_{Hi} - \frac{1}{2} F_{H_2}^0 = R T \ln Pe^{\frac{1}{2}} \quad (4-3)$$

donde,

Pe es la presión de H₂ gaseoso en equilibrio con la solución (i) a temperatura T.

R es la constante de los gases

- De acuerdo con

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (4-4)$$

que es aplicable tanto a las magnitudes totales como a las parciales, se obtiene

$$RT \ln Pe^{\frac{1}{2}} = \Delta \bar{H}_{Hi} - T \Delta \bar{S}_{Hi} \quad (4-5)$$

con lo que

$$\ln Pe^{1/2} = \frac{\Delta \bar{H}_{Hi}}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta \bar{S}_{Hi}}{R} \quad (4-6)$$

- si tanto $\Delta \bar{H}_{Hi}$ como $\Delta \bar{S}_{Hi}$, dependen muy suavemente de la temperatura, poniendo

$$\ln Pe^{1/2} = Y; \quad \frac{1}{T} = X$$

$$\frac{\Delta \bar{H}_{Hi}}{R} = m; \quad - \frac{\Delta \bar{S}_{Hi}}{R} = b$$

(4-6) resulta la ecuación de una recta

$$y = m x + b \quad (4-7)$$

de pendiente $m = \frac{\Delta \bar{H}_{Hi}}{R}$ y ordenada al origen $b = - \frac{\Delta \bar{S}_{Hi}}{R}$

los valores de la tabla (4-1) resultan de la aplicación del método de regresión lineal ($\ln Pe^{1/2}$ vs. T^{-1}), a las isopletas obtenidas experimentalmente.

- Los valores de $\Delta \bar{H}_{Hi}$ y $\Delta \bar{S}_{Hi}$ de tabla (4-1) están referidos a H_2 (gas) a 1 torr. Si se desea referir los mismos a H_2 (gas) a 1 atmósfera, resulta

$$\Delta \bar{H}_{Hi} (1 \text{ atmósfera}) = \Delta \bar{H}_{Hi} (1 \text{ torr})$$

$$\Delta \bar{S}_{Hi} (1 \text{ atmósfera}) = \Delta \bar{S}_{Hi} (1 \text{ torr}) - R \ln (760)^{1/2}$$

$$= \Delta \bar{S}_{Hi} (1 \text{ torr}) - 6,59 \frac{\text{cal}}{\text{oK atg}}$$

calculando $\Delta \bar{F}_{Hi}$ de acuerdo a (4-4), resulta la Tabla 4-2.

- Si se desea referir la energía libre parcial molal de H en solución a H_2 (g) a 1 atmósfera, resulta la Tabla 4-3.
- A los efectos de comparar estos resultados con los de Mallet y Koehl (13), se procedió a calcular de sus tablas los valores de $\Delta \bar{F}_{Hi}$ a 402°C , obteniéndose buena coincidencia. (Tabla 4-4)

Cálculo de la energía libre parcial molal relativa de Ta en solución. -

La energía libre parcial molal relativa del Tantalio en solución, se calcula a partir de la ecuación de Duhem - Margules (Ref. 9 pág. 259)

$$N_{Tai} d \bar{F}_{Tai} + N_{Hi} d \bar{F}_{Hi} = 0 \quad (4-8)$$

dado que

$$N_{Hi} + N_{Tai} = 1 \quad (4-9)$$

resulta

$$N_{Hi} d \ln N_{Hi} + N_{Tai} d \ln N_{Tai} = 0 \quad (4-10)$$

y de (4-3) y (4-8), a T constante:

$$d \bar{F}_{Ta} = - \frac{N_H}{N_{Ta}} d \bar{F}_H - R T \frac{N_H}{N_{Ta}} d \ln Pe^{\frac{1}{2}} \quad (4-11)$$

Multiplicando (4-10) por RT / N_{Ta} se obtiene

$$RT d \ln N_{Ta} + RT N_H / N_{Ta} d \ln N_H = 0 \quad (4-12)$$

sumando (4-11) y (4-12) resulta

$$d \bar{F}_{Ta} = RT d \ln N_{Ta} - RT N_H / N_{Ta} d \ln (Pe^{\frac{1}{2}} / N_H) \quad (4-13)$$

Integrando (4-13) se obtiene finalmente

$$\Delta \bar{F}_{Tai} = \bar{F}_{Tai} - F_{Ta}^0 = R T \left[\ln N_{Tai} - \int_{N_H=0}^{N_{Hi}} N_H / N_{Ta} d \ln (Pe^{\frac{1}{2}} / N_H) \right] \quad (4-14)$$

Que es la expresión de la energía libre parcial molal relativa del tantalio en solución

- El estado standard de referencia para tantalio, a una temperatura dada, es el de tantalio puro, libre de hidrógeno a la misma temperatura.

La integral de (4-14) se realiza por partes.

$$- \int_{N_H=0}^{N_{Hi}} N_H / N_{Ta} d \ln (Pe^{\frac{1}{2}} / N_H) = - N_{Hi} / N_{Ta} \ln (Pe^{\frac{1}{2}} / N_{Hi}) + \int_{N_H=0}^{N_{Hi}} \ln Pe^{\frac{1}{2}} / N_H d N_H / N_{Ta} \quad (4-15)$$

$$\text{sabiendo que } \lim_{N_H \rightarrow 0} Pe^{\frac{1}{2}} / N_H = 1 / K_S^T \quad (4-16)$$

$$\int_{N_H=0}^{N_{Hi}} \ln Pe^{\frac{1}{2}} / N_H d N_H / N_{Ta} \text{ puede calcularse numéricamente}$$

en este trabajo la integración se realiza por el método de los trapecios, obteniéndose finalmente la tabla 4 - 5 para la $\Delta \bar{F}_{Tai}$

Cálculo de las energías libres de formación. -

De acuerdo con (4-1)

$$\Delta F_{fi} = N_{Hi} \Delta \bar{F}_{Hi} + N_{Tai} \Delta \bar{F}_{Tai}$$

con lo que, utilizando los valores previamente calculados (tablas (4-2), (4-3) y (4-5), se obtienen los siguientes valores de $\Delta F_{\text{formación}}$, referidos a $H_2(g)$ a 1 torr (tabla (4-6) y a $H_2(g)$ a 1 atmósfera (tabla 4-7) y a tantalio puro sólido, libre de Hidrógeno, en ambos casos.

- La variación de la energía libre de formación a concentración constante (tabla 4-7) confirma el carácter exotérmico de la reacción.
- Los valores obtenidos en este trabajo muestran buenas concordancias con los obtenidos por otros autores (11) (13) dentro de la región común medida.

DISCUSION DE LOS VALORES TERMODINAMICOS OBTENIDOS.

1) Entalpía parcial molal relativa de H.

- Puede observarse (tabla 4-1) que: la entalpía parcial molal relativa ($\Delta \bar{H}_{Hi}$) de hi drógeno en solución, es independiente de la concentración, hasta $N_{Hi} = 0.12$, dentro del error experimental.
- Los valores correspondientes a $N_{Hi} 0.14$ han sido evaluados únicamente entre 2 tem peraturas. Debido a esto, son poco confiables.

2) Entropía parcial molal relativa de hidrógeno en solución.-

- De tabla (4-1) puede verse que la entropía parcial molal relativa de H ($\Delta \bar{S}_{Hi}$) es monótonamente decreciente.
- A los efectos de determinar el tipo de intersticios ocupados por el hidrógeno disuel to en la matriz de tantalio se supone que

$$\Delta \bar{S}_{Hi} = \bar{S}_{Hi}^c + \bar{S}_{Hi}^v - \frac{1}{2} S_g^0 \quad (4-17)$$

donde

\bar{S}_{Hi}^c = Entropía parcial configuracional de H en solución (por atgr)

\bar{S}_{Hi}^v = Entropía parcial vibracional de H (por atgr) en solución

S_g^0 = Entropía de H_2 (g) en estado standard por mol.

- A los efectos de la determinación de S_g^0 , se utiliza el hecho de que, la entropía para un gas diatómico ideal tiene un solo término que depende de la presión (48), según una expresión del tipo

$$S_{\text{gas diatómico ideal}} = R \left(-\ln P + S_i + \dots + s_n \right)$$

donde S_i son independientes de P; por lo tanto, a una T de referencia

$$S_{P \text{ interés}} = S_{P \text{ dada}} + R \ln \frac{P_{\text{dada}}}{P_{\text{interés}}} \quad (4-18)$$

A partir de entropía a 1 atmósfera (49) se obtiene para P interés = 1 torr.
tabla 4-8

- A los efectos de estimar la entropía vibracional, se supone que el hidrógeno intersticial se comporta como un oscilador independiente isotrópico de Einsten. En este caso, la entropía vibracional por átomo gramo viene dada por

$$\bar{S}_{Hi}^v = 3 R \left[x / (e^x - 1) - \ln (1 - e^{-x}) \right] \quad (4-19)$$

donde

$$x = \frac{h\nu}{kT}$$

ν = frecuencia del oscilador

De determinaciones realizadas por espectroscopía neutrónica (50)

$$\nu = 3,5 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{seg}} \quad (4.20)$$

De (4-19) y (4-20) se obtienen los valores de $\bar{S}_{\text{Hi}}^{\nu}$ en función de la temperatura (tabla 4-9).

De tablas (4-8) y (4-9), puede verse que $\bar{S}_{\text{H}}^{\nu} - 1/2 S_{\text{g}}^{\text{o}}$ resulta independiente de la temperatura. $\bar{S}_{\text{H}}^{\nu} - 1/2 S_{\text{g}}^{\text{o}} \approx -23$ (cal/°K atg) para todas las temperaturas de trabajo.

- Respecto de la entropía configuracional del hidrógeno en solución en una matriz b. c. c. de tantalio, se plantean varias posibilidades.

- a) el H ocupa intersticios octahédricos ($\beta = 3$)
 - b) el H " " tetrahédricos ($\beta = 6$)
 - c) el H " " octahédricos, quedando "bloqueados" Z ($Z \neq 1$) intersticios por cada intersticio ocupado.
 - d) el H ocupa intersticios tetrahédricos, quedando "bloqueados" Z ($Z \neq 1$) intersticios por cada intersticio ocupado.
- a y b son casos particulares de c y d respectivamente ($Z = 1$).

- El número de posibles arreglos al azar de n_{H} átomos de hidrógeno en sitios intersticiales de una matriz b. c. c. (correspondiente al Ta) de n_{Ta} átomos es:

$$W_i = \frac{(n_{\text{Ta}} \beta / Z)!}{n_{\text{Hi}}! (n_{\text{Ta}} \beta / Z - n_{\text{Hi}})!} \cdot Z^{n_{\text{Hi}}} \quad (4-21)$$

donde β = N° de intersticios de un cierto tipo por átomo de la matriz

siendo $\left. \begin{array}{l} \beta = 3 \text{ para intersticios octahédricos} \\ \beta = 6 \text{ " " tetrahédricos} \end{array} \right\} \text{ Matriz b. c. c.}$

$$S_i^c = k \ln W_i \quad (4-22)$$

$$\text{y } \bar{S}_{\text{Hi}}^c = \frac{\partial S_i^c}{\partial n_{\text{Hi}}} \quad (4-23)$$

con lo que aplicando la aproximación de Stirling y derivando se obtiene

$$\bar{S}_{\text{Hi}}^c = -R \ln \frac{n_{\text{Hi}}/Z}{n_{\text{Ta}} \beta / Z - n_{\text{Hi}}} \quad (4-24)$$

$$\bar{S}_{\text{Hi}}^c = -R \ln \frac{N_{\text{Hi}}/Z}{N_{\text{Ta}} \beta / Z - N_{\text{Hi}}} \quad (4-25)$$

con lo que se obtiene tabla 4-10 para $Z = 1$.

Mediante las tablas 4 - 8, 4 - 9, 4 - 10 y la ecuación (4 - 17) se calcula los valores teóricos de $\Delta \bar{S}_{Hi}$ para todas las temperaturas de interés en este trabajo, en función de la concentración, N_H . Dichos valores figuran en la tabla 4-11, la que contiene, además, los valores respectivos experimentales $\Delta \bar{S}_{Hi}^e$ y teóricos $\Delta \bar{S}_{Hi}^t$ (t, T) para la temperatura promedio \bar{T} del ámbito de temperatura utilizado. La tabla 4-11 consta esencialmente de dos partes, correspondiendo una de ellas a $\beta = 3$ y la otra a $\beta = 6$, utilizados en el cálculo de la entropía teórica, $\Delta \bar{S}_{Hi}^t$. Es decir, en esas dos partes se considera la posibilidad de ocupación de los intersticios octa- o tetrahédricos.

En la tabla mencionada se observa:

a) para un dado valor de N_H , los valores de $\Delta \bar{S}_{Hi}^e$ y $\Delta \bar{S}_{Hi}^t$ difieren más que en el error experimental; tanto para $\beta = 3$ como para $\beta = 6$;

b) sin embargo, los valores de $\Delta \bar{S}_{Hi}^c$ (t, $\beta = 6$) se aproximarían más a la respectiva función experimental, $\Delta \bar{S}_{Hi}^e$ que la $\Delta \bar{S}_{Hi}^c$ (t, $\beta = 3$); ver fig. IV-2. Dicha aproximación se va perdiendo a medida que crece la concentración, N_H .

De todo ello se deduce que existe una preferencia por parte de los protones para alojarse en sitios intersticiales tetrahédricos de la red bcc del tantalio. El apartamiento del comportamiento ideal ya tendrfa lugar a partir de $N_H = 0,02$, de acuerdo a la fig. IV-1. En esta última figura puede apreciarse la diferencia entre las entropías parciales molales relativas del hidrógeno, experimental y teórica, $\Delta \bar{S}_{Hi}^e$ y $\Delta \bar{S}_{Hi}^t$ (esta última para $\beta = 6$, $Z = 1$, $T = \bar{T}$). Dicha diferencia se vuelve dudosa para valores de $N_H > 0,14$. La causa probable de este carácter dudoso puede residir en el hecho de no haberse podido utilizar mayor número de isotermas para el cálculo de $\Delta \bar{F}_{Hi}$ ($N_H > 0,14$) mediante el método de los mínimos cuadrados, previamente descrito.

La diferencia constatada entre los valores de la entropía experimental y teórica, $\Delta \bar{S}_{Hi}^e$ y $\Delta \bar{S}_{Hi}^t$, podría ser adscrita, en una primera aproximación, a la entropía configuracional parcial molal del hidrógeno, $\Delta \bar{S}_{Hi}^c$, según la ecuación (4-17). En la figura IV-2 se ha representado las funciones experimentales y teórica para $\Delta \bar{S}_{Hi}^c/k$, utilizando las ecuaciones (4-17), (4-19) y (4-25); esta última para $\beta = 3; 6$ y $Z = 1$. En esta figura resalta una vez más el alejamiento del comportamiento ideal de la solución sólida Ta - H y la preferencia por la ocupación de los sitios intersticiales tetrahédricos por parte de los protones.

Admitiendo la hipótesis del "bloqueo" de una cierta fracción de sitios intersticiales vacíos, del mismo tipo y que sean vecinos próximos del ocupado por un protón, se ha utilizado el modelo simple representado por la ecuación (4-25) para $Z \neq 1$, para la estimación del número de sitios bloqueados, Z. Los resultados de ese cálculo figuran en la tabla 4-12. Se observa que Z varía monótonamente de 17 a 12 a medida que aumenta la concentración, N_H , y dentro del error experimental, para la región $0,02 < N_H < 0,14$; pudiéndose afirmar que para dicha región, un sitio intersticial tetrahédrico bloquea por lo menos 12 sitios intersticiales del mismo tipo; vecinos inmediatos. Esta región coincide, además, con la del cumplimiento de la ley de Sieverts para todas las temperaturas involucradas en este trabajo. En cambio, para $N_H > 0,14$ ya se constata desviaciones respecto de la ley mencionada, para $T = 402$ y 450°C (véase fig.

III-4 y III-5). En segundo lugar cabe destacar que para dicho ámbito de concentraciones se dispone de poca información experimental sobre las funciones parciales molales relativas, $\Delta \bar{H}_{\text{Hi}}$ y $\Delta \bar{S}_{\text{Hi}}$. Por consiguiente, para esta última región, no puede hacerse conclusiones definitivas respecto del "bloqueo", en base a los resultados experimentales de este trabajo.

Volviendo a la región de $N_{\text{H}} < 0,14$, se hace notar la función teórica $\Delta \bar{S}_{\text{Hi}}^c / k$ para $\beta = 6$ y $Z = 12$, que está también representada en la fig. IV-2. Se nota una muy buena coincidencia teórico - experimental hasta $N_{\text{H}} = 0,14$, si se hace caso omiso de lo que sucede en el entorno de $N_{\text{H}} = 0,02$.

La preferencia por la ocupación de los sitios tetrahédricos de la red bcc está de acuerdo con lo presumido por Kofstad y col. (11) y Pryde y col. (18); coincidiendo también con los trabajos de McLellan y col. (52), (53), y de Stoneham (54).

También hay muy buena coincidencia respecto del bloqueo con los resultados de Hoch (51), obtenidos de un análisis de resultados experimentales de Mallet y Koehl (13), (aplicando el modelo de Speiser y Spretnak).

Stafford y Mc Lellan (55) mostraron, aplicando modelos que toman cuenta de la repulsión H-H en la solución sólida en metal bcc, que sólo excepcionalmente una celda básica bcc sería ocupada por más de un protón; dando más fundamento a la idea del bloqueo de sitios intersticiales vecinos a uno ocupado.

La idea del bloqueo simple fué perfeccionada por la del "recubrimiento" de sitios bloqueados (56); resultando más probable el número de sitios bloqueados, Z' , igual a 7; mientras que el coeficiente de recubrimiento, X , de tales sitios sería de 3. $Z' = 7$ correspondería al bloqueo de las dos primeras capas de vecinos tetrahédricos a uno ocupado de la misma clase.

Trabajos muy recientes sobre la localización de muones en redes bcc, cuyo comportamiento sería muy parecido al de los protones (57), mostrarían la preferencia por la ocupación de los sitios intersticiales tetrahédricos por los protones. Además, trabajos muy recientes sobre "channelling" de deuterones (58) parecen confirmar la misma preferencia.

Cálculos teóricos sobre la interacción de los intersticios en redes bcc e impurezas (H, N, O, C) (59) indicarían que en el caso de impurezas desprovistas de "corteza electrónica" - como sería el caso de los muones y protones - tenderían preferentemente a localizarse en los sitios tetrahédricos; en cambio, las impurezas más voluminosas (C, N, O) tenderían hacia los sitios octahédricos.

De todo lo expuesto, pues, se puede tener una idea sobre la relación entre el apartamiento del comportamiento ideal de la solución sólida Ta - H y su entropía configuracional.

CONCLUSIONES

La entalpía parcial molal relativa del hidrógeno, $\Delta \bar{H}_{\text{Hi}}$, decrece ligera y monótonamente con la concentración; no tomándose en cuenta los valores correspondientes a $N_{\text{H}} > 0,14$, en razón de no disponerse posiblemente de información experimental concluyente.

Análogamente, la entropía parcial molal relativa del hidrógeno, $\Delta \bar{S}_{\text{Hi}}$, es también una función monótona decreciente con la concentración; véase la fig. IV-1.

El orden de magnitud de estas funciones parecería concordar con las recopilaciones previas a este trabajo (60) y recientes (56).

La entropía de exceso parcial molal del hidrógeno parecería estar ligada esencialmente al término configuracional, $\Delta \bar{S}_{\text{Hi}}^c$, de la ecuación (4 - 17), infiriéndose de ahí la preferencia exclusiva de los protones por las posiciones intersticiales tetrahédricas de la matriz bcc del tantalio. En soluciones relativamente concentradas ($N_{\text{H}} > 0,02$) se encontraría un apartamiento del comportamiento ideal, expresado por el número Z de sitios intersticiales tetrahédricos vacíos, que son bloqueados por otro del mismo tipo y ocupado por un protón.

Respecto de la energía libre de formación de la solución sólida Ta - H, se confirma el carácter exotérmico de la reacción. Los valores de ΔF_f obtenidos en este trabajo (tabla 4-7) muestran buena concordancia con los obtenidos por otros autores (11) (13), aún para aquéllos dudosos - puestos entre paréntesis - provenientes de valores de $\Delta \bar{F}_{\text{Hi}}$ poco confiables, cómo había sido señalado al analizar los valores de $\Delta \bar{H}_{\text{Hi}}$ y $\Delta \bar{S}_{\text{Hi}}$ para el ámbito de $N_{\text{H}} > 0,14$.

CAPITULO V

CONSIDERACIONES VARIAS Y CONCLUSIONES GENERALESI. - Ambito de temperatura 292°C - 402°C

Aparte de la información experimental presentada en este trabajo, se ha obtenido la correspondiente al ámbito de temperaturas 292°C - 402°C. Las isotermas de absorción medidas parecen no concordar entre sí, a pesar de los extremos cuidados adoptados durante la medición; esencialmente, se ha esperado largos tiempos para confirmar equilibrio. Se supone que ello se debe a las siguientes causas: a) la relativamente baja velocidad de reacción a dichas temperaturas; b) la gran solubilidad del hidrógeno en el tantalio a esas temperaturas. Esto significa, que se cubriría todo el rango de la ley de Sieverts para $\sqrt{P} \leq 5$; P en torr; más allá de ese valor, el comportamiento del sistema Ta-H se apartaría del de dicha ley, posiblemente a causa de la formación de hidruros, cuya cinética no se conoce y, por consiguiente, no se podría preestablecer criterios sobre el tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio verdadero. Por otra parte, el error experimental es máximo en el espacio m_H^a vs. \sqrt{P} para $\sqrt{P} \leq 5$, por ser allí máximo el llamado efecto negativo.

Se ha preferido, en vista de todo lo precedente, no presentar ninguna información experimental para el ámbito del epígrafe.

II. - Cinéticas de absorción

El primer método utilizado para medir concentraciones de equilibrio había consistido en la realización de cinéticas de absorción a temperatura y presión constantes, variando una de ellas a la vez. Pudo observarse lo siguiente:

- La velocidad de absorción del hidrógeno dependía fuertemente del estado de contaminación de la superficie de la probeta de tantalio; hecho evidenciado por los diversos grados de severidad del degasado previo a la reacción con el hidrógeno.
- en una primera aproximación, se trataría de cinéticas de primer orden. En la figura V-1 se muestra una curva de cinética tipo, obtenida a 375°C.

Debido a la contaminación proveniente del período de estabilización de la balanza (10 - 20 minutos), subsiguiente a toda operación de degasado de la probeta, se vio la necesidad imprescindible de desarrollar el "método de degasado bajo presión parcial de hidrógeno", ya descrito anteriormente.

Después de aplicado dicho método al degasado de la probeta, se pudo obtener altas cinéticas de reacción, habiendo sido su duración frecuentemente inferior al período de amortiguación de la microbalanza.

La experiencia acumulada respecto de la operación de la microbalanza construida permite afirmar que sería muy difícil el realizar estudios cinéticos con la misma, toda vez que el paso previo y obligatorio fuere el degasado por bombardeo electrónico, que impone el establecimiento de la continuidad eléctrica entre la probeta y el exterior para el suministro de la alta tensión. Como ya se había mencionado antes, habría tiempo suficiente para la formación de una monocapa de impurezas sobre la superficie de la probeta (2), durante el período de estabilización de la microbalanza; pasando la superficie a controlar la reacción.

Tomando debida cuenta de ello, la microbalanza aún podría ser útil para estudios de cinética si se reemplazara el actual servomecanismo compensador - por oposición de fase (fig. II-5a) - por otro diferencial y totalmente electrónico, que permitiera restablecer el equilibrio mucho más rápidamente.

III. - Isobaras de absorción

Tal como ya había sido mencionado en un capítulo anterior, se ha medido absorción a presión constante a distintas temperaturas. El procedimiento genérico había consistido en la determinación de la isoterma de absorción de 700°C, hasta el valor máximo de la presión que se podía alcanzar y, luego, a esa presión y haciendo descender la temperatura de a 50°C hasta los 400°C, se iba midiendo equilibrio. Se repetía luego la secuencia de operaciones, pero a presiones menores que la máxima citada.

Desafortunadamente, esa información no ha podido ser elaborada convenientemente, en razón de la distinta magnitud del "efecto negativo" para cada una de las temperaturas y por disponerse de un sólo punto de referencia: $\sqrt{P} = 0$ y $T = 700^\circ\text{C}$. En vista de ello, se ha preferido ignorar todos esos datos experimentales, supliéndolos mediante la extensión de las respectivas isotermas hacia presiones mayores.

IV. Ambitos de presión y temperatura.

La extensión de dichos ambitos fué impuesta por los materiales de construcción del aparato - vidrio pyrex y cuarzo esencialmente - y por la naturaleza del sistema estudiado, Ta-H.

En efecto, el cuarzo utilizado para la parte del aparato que se encuentra a temperatura, no asegura una adecuada estanqueidad, por encima de los 800°C. Raro es obtener presiones residuales a esa temperatura inferiores a $1 \cdot 10^{-7}$ torr. Por otra parte, la solubilidad del hidrógeno a $T \leq 300^\circ\text{C}$ es tan alta que puede inducir la destrucción de la probeta, a causa de la formación de hidruros; de por sí muy frágiles. Igual suerte podrían correr los filamentos - de tantalio - del dispositivo de bombardeo electrónico, siendo su reemplazo extremadamente oneroso. Por consiguiente, se ha optado por no correr ese riesgo, comenzando a medir a partir de los 300°C. Una tercer fuente de limitaciones la constituye el perfil abrupto del "efecto negativo" para $\sqrt{P}(\text{torr}) \leq 5$; pues en ese ámbito tendría lugar la formación de la solución sólida Ta-H a $T \approx 300^\circ\text{C}$. La incerteza asociada a esa parte del "efecto negativo" pudo haberse reducido en buena parte, si se habría dispuesto de manómetros más adecuados para ese rango de presiones, en lugar de tener que efectuar correcciones aproximadas a las lecturas realizadas con el de capacitancia. Es en base a esta limitación que se ha preferido no utilizar los resultados experimentales para temperaturas inferiores a los 400°C.

En lo que respecta a la presión máxima admisible por el aparato, se recuerda que su material estructural es vidrio, poco resistente a las tensiones de tracción, emergentes de sobrepresiones internas, con respecto a la atmosférica. Debe considerarse, además, el uso simultáneo del hidrógeno, implicando ello un aumento excesivo del riesgo de explosión en el caso de una rotura. Por consiguiente, las mediciones han sido realizadas siempre por debajo de los 760 torr.

V. - Comentarios sobre la evolución del trabajo.

Dada la naturaleza de este trabajo - cuyo carácter habrá resaltado del texto mismo - se ha preferido de reducir al mínimo toda información que tuviera papel esencial para aquél. De esa manera, se ha pasado por alto todos los detalles sobre la construcción del dispositivo experimental y sobre su ulterior evolución, a medida que las sucesivas modificaciones lo dictaban.

Se había comenzado por la construcción de moldes de grafito para ... fabricar ventanillas de vidrio, especialmente concebidas para la cámara de reacción; siendo planas, ópticamente pulidas y de gran diámetro, tendrían que soportar grandes tensiones, provenientes de la presión de la atmósfera ambiente.

Simultáneamente, se había encarado la construcción del molde ("jig") con el cual la balanza sería construída ulteriormente. Ese dispositivo tendría que asegurar la simetría de la cruz de la microbalanza dentro de una tolerancia inferior a una décima de mm.

Después de armada la microbalanza, se comenzó con la tarea de la puesta a punto de su control a distancia, puesto que aquella estaría alojada en un recinto de vacío. El método de Poggendorf, inicialmente ensayado, resultó impracticable, en razón de tener que remover el banco óptico para cada operación de degasado del aparato. Fué así que surgió la alternativa de un sistema de detección fotoelectrónica para la deflexión de la cruz.

Dada la enorme sensibilidad de la microbalanza misma y de su dispositivo de detección del equilibrio, comenzaron a surgir inconvenientes a raíz de la insuficiente estabilidad de las fuentes de tensión utilizadas en ese momento para alimentar el circuito. Ello dió motivo para la construcción de un servomecanismo compensador de la deflexión de la cruz y que cumpliría simultáneamente con la misión de ir ajustando la tensión de salida de las fuentes de potencia.

Durante la puesta a punto de ese sistema fotoelectrónico de compensación, se iban presentado otras dificultades, tales como: la influencia de la luminosidad ambiente sobre la determinación de la posición del equilibrio; las vibraciones propias del edificio; las interferencias electromagnéticas, provenientes de laboratorios y talleres vecinos, que se atenúan durante la noche, y casi desaparecían durante los fines de semana; la temperatura ambiente variable, en menor grado.

Un capítulo aparte lo constituyen las fibras-soporte de la probeta y del contrapeso. Su diámetro es del orden de la décima de mm y su elongación no debería variar luego de ser calibrada la microbalanza. Hubo que diseñar un aparato especial para el recocido de tales fibras en vacío, y poner a punto la técnica pertinente. Debido a la fragilización del tungsteno, inducida por recristalización, se terminó usando fibras de molibdeno a entera satisfacción.

La calibración de la microbalanza tuvo lugar en dos etapas esencialmente. Primero fuera del horno, para determinar las características reales de la misma; luego, ya instalada la cámara de reacción, en su posición definitiva en el horno, para la calibración propiamente dicha - en aire y en vacío.

Cabe aquí destacar el extremo cuidado puesto en la calibración previa de los jinetillos - oscilando su peso entre $200\mu\text{g}$ y $10.000\mu\text{g}$. Se les daba largas horas de estabilización a temperatura ambiente, repitiéndose la pesada de cada uno de ellos por lo menos seis veces, a los efectos de poder garantizar ulteriormente la calibración de la microbalanza. Como se verá luego, hubo que rehacer la calibración muchas veces. Debido al efecto de memoria de los fotoresistores, respecto de la variación de la luminosidad ambiente, se tuvo que extremar precauciones durante las operaciones de carga y descarga de los jinetillos. Se los introducía con una 'herramienta' especialmente diseñada, a través de un pequeño orificio lateral, para no introducir corrientes de aire. La calibración se repetía después de cada reparación sobre la cámara de reacción y que potencialmente haya significado una modificación del estado de la microbalanza.

Durante los ensayos del sistema en ultra-alto vacío habían surgido otros problemas, además de la falta de fricción con la atmósfera circundante para amortiguar la cruz. Durante los primeros calentamientos hubo roturas de conductos de vidrio, a pesar de haberse previsto dilataciones térmicas y conexiones flexibles entre la cámara y los puntos de anclaje existentes (válvulas, manómetros, etc). Igualmente, hubo que resolver dificultades de esta naturaleza, originadas por las operaciones de degasado de la cámara, a 320°C . Las roturas, estando la probeta a temperatura, ocasionaban perjuicios que son obvios de imaginar: oxidación de la probeta y de los componentes del dispositivo de bombardeo electrónico, por una parte, un eventual daño y/o descalibración de la microbalanza, por la otra - todo ello debido a la irrupción del aire al interior del aparato. Alguna de las reparaciones demandó varios meses de labor.

El hidrógeno se tenía que ir acumulando durante 8 - 12 horas, para poder alcanzar presiones comparables a la atmosférica. Habitualmente se cargaba el reservorio durante las noches. Las noches también se aprovechaban, para estabilizar el sistema fotoelectrónico, toda vez que se había tenido que remover el blindaje lumínico y volverlo a emplazar en su lugar habitual.

El desarrollo del dispositivo de bombardeo electrónico para el degasado de la probeta había sido considerado ya desde el principio como una "conditio sine qua non", en vista de los resultados obtenidos previamente (2). Aunque conceptualmente es simple, la construcción y puesta a punto ha demandado más de seis meses para el primer prototipo, que fuera apto para los fines del degasado de la probeta. Sucesivos accidentes acaecidos al aparato, impusieron nuevos cambios, resultando en definitiva un dispositivo construido con elementos incombustibles: metales nobles.

Toda operación de degasado por bombardeo electrónico era de por sí bastante riesgosa, puesto que se utilizaba alta tensión en atmósfera no tan enrarecida: a medida que la probeta liberaba gases, aumentaba la presión. Ello quedó evidenciado por las numerosas descargas en gas, cuyo efecto fué de soldar por chispa la fibra-soporte de molibdeno al contacto de alta tensión, por ejemplo. En tales casos, había que interrumpir las mediciones, para abrir el aparato y remover desde el exterior la fibra soldada.

Una dificultad que no se pudo resolver a la entera satisfacción fué planteada al no poderse medir con la suficiente precisión las presiones en dominio 0 - 25 torr. Posiblemente su origen resida en el llamado "efecto de transpiración térmica" (61), típico de

los manómetros a capacitancia. Se obvió este inconveniente, mediante el desarrollo del método de cálculo de N_H por aproximaciones sucesivas, utilizando mínimos cuadrados.

Puesto que se utilizaba un sistema convencional de bombeo para la obtención del ultra-alto vacío, se tenía que recurrir al enfriamiento de la trampa situada entre la bomba difusora y la cámara de reacción por nitrógeno líquido. El suministro de este elemento tenía que asegurarse de manera ininterrumpida, durante semanas. A pesar de los dispositivos alimentadores automáticos instalados, tenía que vigiárselo continuamente. La principal de las causas era la humedad ambiente, que condensada bajo forma de hielo, obturaba los orificios de entrada y salida de la trampa.

Podrían enumerarse muchos otros aspectos experimentales de manera detallada, cosa que se omite en beneficio de la claridad. Algunos de ellos ya habrían sido mencionados en el texto principal, aunque sea de una manera somera. Para concluir con este anecdótico se recordará solamente las características más notorias de este aparato llamado "microbalanza en ultra-alto vacío", que son: sensibilidad del orden del microgramo, utilización del ultra-alto vacío, hidrógeno de extrema pureza (y potencialmente explosivo), temperaturas de reacción relativamente elevadas, alta tensión... de cuya conjugación armoniosa dependía el éxito de cada una de las mediciones.

V.- CONCLUSIONES FINALES

Ha sido desarrollado un método microgravimétrico para el estudio de los sistemas gas metal. Dicho método permite estudiar la reacción gas-metal en condiciones de extrema pureza o en atmósfera controlada, en un ámbito de temperaturas relativamente amplio y de una manera bastante directa. El caso del sistema Ta-H, estudiado en particular puede ser extendido a numerosos otros sistemas análogos, toda vez que se considera con la debida atención ciertas propiedades del metal-base (p. ej., volatilidad, formación de compuestos estables con la atmósfera residual, igualmente de compuestos volátiles, etc) que podrían afectar la validez de las mediciones.


Habiéndose asegurado una suficiente precisión en la determinación de los parámetros experimentales (temperatura: $\pm 2^\circ\text{C}$, presión: ± 0.5 torr, reproducibilidad de la microbalanza: unidades de μg), se considera que los resultados experimentales son adecuados para el cálculo de las magnitudes termodinámicas. Para el caso de estimación de la precisión de los valores de $\Delta\bar{H}_{\text{H}_2}$ y $\Delta\bar{S}_{\text{H}_2}$ de la tabla 4-1, se ha admitido una variación en la temperatura de hasta $\pm 5^\circ\text{C}$. Aún en ese caso, el error que afecta dichos valores es muy pequeño.

Partiendo, entonces, de los resultados del equilibrio, se determinó las funciones parciales molales del hidrógeno disuelto en el tantalio, la energía libre parcial molal relativa del tantalio para el mismo ámbito de composiciones y las energías libres de formación de la solución tantalio-hidrógeno para el ámbito ya mencionado de temperatura y composición.

De la comparación de esas funciones parciales con sus análogas teóricas, se pudo deducir el tipo de intersticios de la red cúbica de cuerpo centrado (bcc) - cuya estructura corresponde al tantalio - que serían preferentemente, y posiblemente de manera exclusiva, ocupados por el hidrógeno disuelto. Esta última conclusión está en un total acuerdo con las de otros autores, que habían utilizado técnicas experimentales totalmente distintas a la de este trabajo.

A lo último debe recalcar el hecho de haber sido desarrollado todo el dispositivo experimental (desde sus orígenes más remotos) en los laboratorios de la CNEA, igualmente el método de su operación. Se ha tenido que invertir esfuerzos enormes en el desarrollo de componentes, que el transcurrir del trabajo experimental iba imponiendo y de los cuáles no se pudo tener ninguna noción al iniciarse este trabajo. Fué así, como se iba ganando en experiencia - a fuerza de duros sinsabores y contratiempos. Finalmente, se pudo desarrollar un procedimiento que permitiera transformar en guarismos coherentes los resultados experimentales, acumulados a lo largo de muchísimos meses de medición. Es este logro, quizás, uno de los más destacables de todo este trabajo, aparte del enorme desarrollo experimental realizado.


Dr. E. A. Bisogni
director


Lic. E. Zuzek

BIBLIOGRAFIA

- 1) J.C. Di Primio, "Estudio de la absorción del hidrógeno por tantalio mediante la resistencia eléctrica" - Tesis. Universidad de La Plata, 1965.
- 2) E.A. García.- "El sistema tantalio hidrógeno" - Tesis. Universidad de La Plata, 1970.
- 3) E.A. García.- "Etude a L'aide de la resistivité électrique de la cinétique d'absorption et desorption de l'hydrogène par le tantale".- "L'hydrogène dans les métaux" - Congrès int. Paris, 29 mai - 2 juin, 1972.
- 4) E.A. García.- "Influence d'une barrière superficielle sur les cinétiques d'absorption de L'hydrogene par le tantale" - *Ibid.*
- 5) E.A. García.- " Z.Metall. Kunde, 63, 1972, 561.
- 6) D.P. Smith - Hydrogen in metals Univ. Chicago Press - 1948.
- 7) G.L. Miller. "Tantalum and Niobium Bu tterworths Sc. Publ.- London - 1959
- 8) R. Fowler, E.A. Guggenheim - Statistical Thermodynamics - Univ. Press- Cambridge 1965.
- 9) L.S. Darken y R.W. Gurry Physical Chem. of Metals - pag 258. Mc Graw - Hill London - 1968.
- 10) S. Dushman - Scientific foundations of Vacuum technique - CAP. 9 - Wiley - N.Y. 1949.
- 11) P. Kofstad, W.E. Wallace, L. J. Hyvönen, J. AM. Chem. Soc., 81, 1959, 5015.
- 12) W. K. Hall, W.E. Wallace, F. J. Cheselske. J. Am. Ch. Soc. 65, 1961, 128.
- 13) M.W. Mallet y B.G. Koehl . J. Electro Chem Soc., 109, 1962, 611.
- 14) W. M. Albrect, M.W. Mallet, W.D. Goode. J. Electro Chem Soc. 105, 1958, 219.
- 15) J.A. Pryde, I.S.T. Tsong - Trans. Farad. Soc., 65, 1969, 2766.
- 16) K.F. Poulter y J.A. Pryde.- Proc. 4th Int. Vac. Cong. CI.P.P.S., Manchester, 1968, part 1, 111.
- 17) J.A. Pryde y C.G. Titcomb, Trans. Farad. Soc, 65, 1969, 2758.-
- 18) J.A. Pryde, I.S.T. Tsong, Trans. Farad. Soc. 67 (578), 1971, 297.
- 19) R. Mc Lellan, Trans. Met. Soc. AIMME, 230, 1964, 1468.
- 20) E.A. Gulbransen, Rev. Sc. Inst. 15, 1944, 201.

- 21) Vacuum Microbalance Techniques - Vol 1.- M.J. Katz, Ed.-pág. XII - Plenum Press.- New York - 1961.
- 22) J. Gouault, J. Phys. et phys. appliqués, 24 (10) oct. 1963, p. 165 A
- 23) R. W. Roberts y T. A. Vanderslice - Ultrahighvacuum and its applications, pág. 150 -- Prentice - Hall - Englewood cliffs, N. Y. - 1963.
- 24) Rare metals handbook - 2^a ED p. 88- Reinhold
- 25) Plat. Met. Rev., 9 (1), 1965, 18.
- 26) Plat. Met. Rev., 5 (3), 1961, 98.
- 27) Plat. Met. Rev. 5 (2), 1961, 59.
- 28) Plat. Met. Rev., 11 (4), 1967, 147.
- 29) Plat. Met. Rev., 11 (1), 1967, 15.
- 30) G. A. Borty - Physique Appliquée aux Industries du vide et d' électronique - Tome II - pág. 40 - Masson & Cie - 1964.
- 31) Plat. Met. Rev., 9 (2), 1965, 51.
- 32) Plat. Met. Rev., 6 (4), 1962, 137.
- 33) Plat. Met. Rev., 8 1964, 50.
- 34) Plat. Met. Rev., 9, 1965, 51.
- 35) Plat. Met. Rev., 9, 1965, 126.
- 36) Plat. Met. Rev. 8 (4), 1964, 134.
- 37) Plat. Met. Rev., 6 (4), 1962, 137.
- 38) Plat. Met. Rev., 5 (4) 1961, 138.
- 39) D. O. Hayward, N. Taylor.
J. Sci. Inst., 43, 1966, 762.
- 40) Favreau, R. Sci. Inst., 36 (6), 1965, 856.
- 41) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson, K. K. Kelley, selected values of thermodynamics of metals and alloys - pag 271 - Wiley - 1963
- 42) T. N. Rodin - Comunicación privada. Nov. 1965.

- 43) J.R. Young, Rev. Sci. Inst., 34, 1963, 891.
- 44) Milton Roy Company - St. Petersburg - Florida - USA - Comunicación privada.
- 45) M. Hansen. Constitution of binary alloys. Mc Graw - Hill, 1958, p.786. R.P. Elliott idem 1st. Supplement, Mc Graw Hill, 1965, p 500.
- 46) I. Machlin, R. T. Begley, E. D. Weisert - Refractory Metal Alloys - Plenum Press. - N.Y., 1968, p. 197.
- 47) Ch. Kittel - Introducción a la física del estado sólido - pág 301 - Reverté - Madrid- 1965, 2a. Ed.
- 48) R. Castaing - Thermodynamique Statistique, cap 12 - Masson & Cía. París - 1970
- 49) L. Haar, A.S. Friedman, Ch. W. Beckett, NBS, Monograph 20, Mayo 1961, pág.9.
- 50) M. Sakamoto, J. Phy. Soc. Japan, 19, 1964, 1862.
- 51) M. Hoch, Trans. Met. Soc. AIME, 230, 1964, 138.
- 52) J. C. Langenberg , R. B. McLellan, Acta Met., 21, 1973, 897
- 53) W. J. Arnoult, R. B. McLellan, Acta Met., 21, 1973, 1397
- 54) A. M. Stoneham, UKAEA-AERE HARWELL, HL72/1282, March 1972
- 55) S. W. Stafford, R. B. Mc Lellan, Acta. Met., 22, 1974, 1147
- 56) R. B. Mc Lellan, C.G. Harkins, Met. Sc. Eng., 18, 1975, 5
- 57) A. Seeger, Max Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart, RFAlemana, com. privada, nov. 1976
- 58) M. Antonini, H. D. Carstanjen, Phys. Stat. Solidi, 34, 1976, K153
- 59) E. Savino (CNEA - Arg.), A. Seeger, com. privada, nov. 1976
- 60) M. O'Keefe, Y. Ebisuzaki, W.J. Kass, The Solid State Chemistry of Hydrogen Compounds, Chem. Dept. , Arizona State Univ., Progr. Rep. No. 6, June 1967.
- 61) S. C. Liang, J. App. Phys., 22, 1951, 148.

Tabla III-1

Variación aparente de la masa de tungsteno en función
de la presión, Δm_H^a (W)

\sqrt{P} Torr ^{1/2}	Δm_H^a μg	\sqrt{P} Torr ^{1/2}	Δm_H^a μg	\sqrt{P} Torr ^{1/2}	Δm_H^a μg	\sqrt{P} Torr ^{1/2}	Δm_H^a μg
402° C		450° C		500° C		550° C	
0,76	161	0,76	-59	0,77	-105	0,77	-151
3,17	257	3,01	+47	2,90	+ 22	3,13	+ 2
5,01	316	4,98	88	3,79	45	4,90	67
6,13	320	6,17	103	5,82	78	7,18	92
7,88	323	7,67	115	7,54	100	10,02	136
9,90	323	9,98	122	10,00	111	12,60	119
12,21	323	12,22	122	12,24	112	14,15	128
14,00	323	14,23	122	14,12	111	17,32	128
15,75	323	15,84	124	17,32	111	18,68	128
17,32	323	17,37	122	18,61	116		
18,67	323	18,65	122				
600° C		650° C		700° C			
0,79	-236	0,78	-197	0,61	-264		
3,82	-33	2,72	-16	3,90	7		
6,29	20	4,12	60	5,97	76		
7,62	44	6,02	104	7,56	75		
9,85	50	7,48	127	9,86	97		
12,15	39	10,00	138	12,17	97		
12,18	40	12,95	149	14,02	97		
14,04	54	14,01	127	17,25	102		
17,9	46	17,03	127	19,89	108		
19,9	61	19,93	138				
		21,95	127				

Tabla III-2

Variación de la masa aparente de la probeta en función de la presión de H_2 , Δm_H^a (Ta) a distintas temperaturas

402°C				450°C			
		Blanco 1 c	Método del "blanco" Cuadrados mínimos			Blanco 5 c	
r :	0,958	c :	45	r :	0,998	c :	50
b :	0,00024	corr :	0/g	b :	-0,00035	corr :	-20/g
K _S :	0,01582			K _S :	0,01037		
$P^{1/2}$	Δm_H^a (Ta)	$\Delta m_H(a)$	N_H	$P^{1/2}$	Δm_H^a (Ta)	$\Delta m_H(a)$	N_H
Torr ^{1/2}	μg	μg	-	Torr ^{1/2}	μg	μg	-
0,76	-167	15	0,0264	0,75	-78	00	0,0221
3,55	-37	89	0,0572	2,89	45	25	0,0328
5,26	121	145	0,0792	4,93	134	62	0,0482
6,14	190	211	0,1038	7,47	220	124	0,0730
7,92	248	265	0,1230	10,02	306	202	0,1024
				12,26	382	280	0,1299
				14,16	443	340	0,1500
				15,79	491	389	0,1657
				17,38	535	433	0,1794
				18,62	568	466	0,1893

Tabla III-2

Variación de la masa aparente de la probeta en función de la presión de H_2 , Δm_H^a (Ta) a distintas temperaturas

CONT.

Método del "blanco"							
500°C				550°C			
Blanco 7c				Blanco 9c			
Cuadrados mínimos				Cuadrados mínimos			
r :	0,996	K _S :	0,00684	r :	0,995	K _S :	0,0499
b :	0,00046	corr :	-128 μ g	b :	-0,00084	corr :	-54 μ g
$P^{\frac{1}{2}}$	Δm_H^a (Ta)	$\Delta m_H(a)$	N _H	P	Δm_H^a (Ta)	$\Delta m_H(a)$	N _H
Torr ^{$\frac{1}{2}$}	μ g	μ g	-	Torr ^{$\frac{1}{2}$}	μ g	μ g	-
0,76	-225	0	0,0067	0,76	-196	0	- - -
3,36	-44	47	0,0273	3,43	6	46	0,0204
5,17	11	62	0,0337	5,08	63	54	0,0238
7,47	76	105	0,0515	7,05	134	74	0,0324
9,91	125	145	0,0675	10,01	185	110	0,0474
12,17	169	200	0,0887	14,07	238	158	0,0667
14,17	213	230	0,0998	17,27	280	205	0,0849
15,82	237	252	0,1078	18,72	311	236	0,0965
17,02	255	269	0,1139				
18,33	285	299	0,1244				

Tabla III-2

cont.

600° C		Blanco 13 c		650° C		Blanco 15 c	
Cuadrados mínimos							
r	:	0,987		r	:	0,995	
b	:	0,00054		b	:	-0,00009	
K _S	:	0,00401		K _S	:	0,00311	
c	:	0		c	:	-15	
corr	:	-33 μg		corr	:	-74 μg	
P ^{1/2}	Δ m _H ^a (Ta)	Δ m _H (a)	N _H	P ^{1/2}	Δ m _H ^a (Ta)	Δ m _H (a)	N _H
Torr ^{1/2}	μg	μg	—	Torr ^{1/2}	μg	μg	—
0,76	-570	-	-	0,78	-250	21	0,0027
4,17	-40	17	0,0076	2,63	-96	0	-
6,27	40	46	0,0204	4,10	29	47	0,0143
7,70	73	65	0,0286	5,95	83	50	0,0156
10,16	109	98	0,0425	7,48	117	63	0,0212
12,16	135	120	0,0515	9,94	153	90	0,0328
14,28	153	138	0,0588	12,98	176	113	0,0425
17,30	177	160	0,0675	14,16	187	123	0,0466
				17,33	211	147	0,0564
				19,95	224	161	0,0620
				22,02	235	163	0,0628
				21,25			

Tabla III-2

cont.

650°C				650°C			
Blanco 17 c				Blanco 19 c			
Cuadrados mínimos							
r :	0,992			r :	0,994		
b :	0,00010			b :	0,00018		
K _S :	0,00353			K _S :	0,00292		
c :	-27			c :	-100		
corr :	-122 μg			corr :	-204 μg		
P ^{1/2}	Δ m _H ^a (Ta)	Δ m _H (a)	N _H	P ^{1/2}	Δ m _H ^a (Ta)	Δ m _H (a)	N _H
Torr ^{1/2}	μ g	μ g	-	Torr ^{1/2}	μ g	μ g	-
0,76	-315	0	-	0,64	-463	61	-
2,47	-121	34	0,0032	3,38	- 73	110	0,0045
4,38	3	55	0,0125	4,14	- 10	137	0,0165
5,91	56	74	0,0208	5,15	25	139	0,0173
7,43	86	83	0,0247	6,13	43	136	0,0160
9,91	121	108	0,0354	6,99	68	148	0,0213
12,83	153	141	0,0491	7,77	87	160	0,0264
14,17	153	141	0,0491	8,57	88	158	0,0256
17,28	176	163	0,0580	10,0	99	166	0,0290
20,00	203	189	0,0683	11,05	106	173	0,0320
				12,18	110	178	0,0341
				13,27	123	189	0,0387
				14,20	128	194	0,0408
				15,76	135	203	0,0445
				17,27	151	218	0,0507

700°C		Blanco 23c	
<u>Cuadrados mínimos</u>			
r:0,955		c : -22,5 g	
b: 0,00002		corr : -64 g	
K _S : 0,00244			

\sqrt{P}	$\Delta m_H^a (T_a)$	$\Delta m_H(a)$	N _H
Torr ^{$\frac{1}{2}$}	μg	μg	-
0,76	-303	20	0,0011
5,15	44	52	0,0131
8,37	93	63	0,0180
10,00	129	94	0,0313
19,28	183	142	0,0513
21,14	185	135	0,0484
22,19	199	142	0,0513

Tabla III-3

Variación aparente de la masa de la probeta de tantalio m_H (a) en función de la presión de equilibrio de hidrógeno y de la temperatura. Datos experimentales anteriores al "Método del Blanco". Resultados del método de mínimos cuadrados aplicados a m_H (a) vs $P^{\frac{1}{2}}$ (Ec 3-10) y a N_H vs $P^{\frac{1}{2}}$ (Ec. 3-5), de la que se obtiene el valor C_V para correspondiente al valor real de N_H . ($P^{\frac{1}{2}}$ en torr $^{\frac{1}{2}}$ m_H (a) en g; N_H en %).

402°C ISOT. I Aproximación:				402°C ISOT. II (Desorción)		450°C ISOT. I		
Ec. (3-10):								
r	0,991			0,994		0,996		
c	-14,34			76,5		62,6		
m	33,88			55,03		25,67		
k_s	0,0153			0,2491		0,01162		
Ec. (3-5)								
r	0,997			0,9998		0,989		
b	0,00119			0,00020		0,00024		
K_s	0,01582			0,01660		0,0966		
c_v	60			-175		-75		
\sqrt{P}	$m_H(a)$	N_H	\sqrt{P}	$m_H(a)$	N_H	\sqrt{P}	$m_H(a)$	N_H
0,75	15	2,64	22,5	998	27,14	3,2	100	1,12
3,5	89	5,72	20,0	948	25,92	3,5	156	3,54
4,5	117	7,42	17,3	875	24,06	6,3	236	6,79
5,3	145	7,92	14,1	765	21,07	7,7	277	8,38
5,7	148	8,60	12,2	692	18,96	8,9	294	9,02
6,1	211	10,38	10,0	616	16,64	9,9	326	10,20
6,3	196	10,38	8,9	560	14,84	12,4	385	12,30
8,0	269	12,96	7,7	500	12,82	14,2	428	13,77
10,1	361	16,00	6,3	431	10,04	15,8	475	15,33
12,3	440	18,45	5,1	382	8,56	16,2	484	15,62
14,1	513	20,59	4,2	319	6,12	17,3	504	16,62
16,0	557	21,83	3,0	247	3,15	18,7	545	17,54
17,3	609	23,24				19,2	560	18,00
18,8	656	24,47				19,8	588	18,84
20,7	687	25,26				20,5	597	19,11
21,2	704	25,69				21,2	595	19,05
21,9	720	26,09				22,3	624	19,90
22,9	747	26,75				23,5	643	20,45
23,5	757	26,99						

Tabla III-3 cont.

450°C ISOT. II Aproximación:			450°C ISOT. II cont.			500°C ISOT. I		
Ec. (3-10)								
r :	0,991					0,996		
c :	-12,7					35,9		
m :	27,22					18,24		
K _s :	0,0123					0,00825		
Ec. (3-5)								
r :	0,996					0,996		
b :	-0,00033					-0,00003		
K _s :	0,00971					0,00664		
c _v :	-30					-60		
\sqrt{P}	m _H (a)	N _H	\sqrt{P}	m _H (a)	N _H	\sqrt{P}	m _H (a)	N _H
3,5	63	1,47	23,5	617	20,99	5,8	147	3,79
4,6	114	3,66	24,3	659	22,16	7,7	171	4,78
6,4	179	6,32	25,3	682	22,78	10,2	231	7,18
7,8	222	7,99	24,5	665	22,32	12,2	265	8,49
8,9	245	8,87	23,5	634	21,46	14,2	284	9,20
10,1	272	9,87	22,4	619	21,04	15,8	310	10,16
12,3	335	12,13	20,0	550	19,05	16,1	323	10,64
14,1	384	13,81	18,7	509	17,81	17,2	349	11,57
15,8	422	15,07	17,3	472	16,67	18,7	373	12,41
17,3	466	16,48	15,8	440	15,65	19,3	382	12,72
20,0	532	18,51	14,1	401	14,38	20,0	409	13,64
20,3	546	18,93	12,2	352	12,72	21,2	431	14,38
21,2	575	19,18	10,1	289	10,49	22,4	455	15,16
22,3	592	20,27	9,0	254	9,20	22,8	457	15,23
22,1	605	20,65				23,5	485	16,13
						24,5	480	15,97
						25,2	483	16,07
						25,5	491	16,32

Tabla III-3 cont.

500°C ISOT. II			550°C ISOT. I			550°C ISOT. III		
Aproximación: Ecuac. (3-10)								
r	0,994		0,994			0,989		
c	-75,7		-166			-115		
in	15,10		12,40			11,81		
K _s	0,0683		0,00558			0,00535		
Ecuac. (3-5)								
r	0,994		0,993			0,997		
b	-0,00008		0,00057			0,00036		
K _s	0,00667		0,00491			0,00473		
c _v	-10		-175			-120		
√P	m _H (a)	N _H	√P	m _H (a)	N _H	√P	m _H (a)	N _H
4,6	63	2,34	5,5	225	2,21	5,6	164	1,95
6,4	114	4,49	7,6	255	3,49	7,9	213	4,04
7,8	136	5,39	10,0	296	5,19	10,0	244	5,31
8,9	152	6,04	11,7	313	5,88	12,2	275	6,55
10,0	172	6,83	12,1	313	5,88	14,1	270	6,36
12,3	214	8,45	12,9	325	6,36	15,8	308	7,84
14,1	247	9,69	13,9	334	6,71	16,9	314	8,07
17,3	293	11,35	14,5	347	7,22	17,3	319	8,26
18,7	316	12,16	15,8	364	7,88	18,6	333	8,80
20,0	343	13,10	17,3	392	8,94	20,0	353	9,54
21,2	360	13,67	18,9	395	9,05	20,2	353	9,54
22,2	381	14,38	20,0	404	9,39	21,2	362	9,87
23,1	382	14,41	21,1	421	10,02	22,4	374	10,31
						22,7	383	10,64
						23,2	384	10,67
						23,8	384	10,67
						24,2	390	10,39
						25,2	433	12,41
						24,5	421	11,99
						23,5	416	11,81
						22,5	384	10,67
						21,2	372	10,24
						20,0	359	9,76

Tabla III-3 cont.

(cont.)	550°C ISOT. II Aproximación:		600°C ISOT. I			600°C ISOT. II		
	Ec. (3-10)							
r :	/		0,989			0,986		
c :			-33,57			-38,54		
m :			10,99			10,91		
K _s :			0,00500			0,00490		
	Ec. (3-5)							
r :	/		0,996			0,995		
b :			0,00037			0,00039		
K _s :			0,00398			0,00390		
c _v :			-60			-65		
\sqrt{P}	m _H (a)	N _H	\sqrt{P}	m _H (a)	N _H	\sqrt{P}	m _H (a)	N _H
18,7	339	9,02	5,5	71	0,49	5,5	76	0,49
17,3	319	8,26	7,8	131	3,11	7,7	128	2,77
15,8	304	7,69	9,9	152	3,99	9,9	158	4,04
14,2	270	6,36	12,5	179	5,11	12,3	183	5,07
12,3	253	5,68	14,1	190	5,55	14,2	198	5,68
10,0	227	4,62	15,8	207	6,24	15,8	216	6,99
9,0	204	3,66	17,3	227	7,03	17,3	230	6,95
7,9	189	3,03	18,6	238	7,45	18,7	248	7,05
			20,0	246	7,76	19,2	248	7,65
			20,6	254	8,07	19,9	250	7,72
			20,6	267	8,56	21,4	262	8,18
			22,4	285	9,24			
			23,2	279	9,02			

Tabla III-3 cont.

650°C ISOT. I Aproximación: Ec. (3-10):			650°C ISOT. II.			650°C ISOT. II. (cont.)		
r :	0,941		0,938					
c :	15,5		-85					
in :	7,79		7,40					
K _s :	0,00352		0,00335					
Ec. (3-5):								
r :	0,923		0,938					
b :	0,00019		-0,00018					
K _s :	0,00301		0,00316					
c _v :	-33		-78					
\sqrt{P}	m _{H(a)}	N _H	\sqrt{P}	m _{H(a)}	N _H	\sqrt{P}	m _{H(a)}	N _H
5,7	30,5		6,4	96	0,81	21,2	230	6,44
7,9	77	1,95	8,5	145	2,94	20,3	217	5,92
10,0	131	4,25	10,0	169	3,95	18,8	212	5,72
19,3	183	6,36	12,2	199	4,86	17,3	205	5,43
20,0	169	5,80	14,1	200	5,23	17,3	189	4,78
20,6	164	5,60	14,9	208	5,55	15,9	189	4,78
21,6	172	5,92	15,6	212	5,72	14,2	187	4,70
21,4	185	6,44	17,2	221	6,08	12,3	175	4,20
23,4	195	6,83	18,6	224	6,20	11,2	168	3,91
21,2	183	6,36	20,0	225	6,24	10,2	153	3,28
15,7	157	5,31	21,3	236	6,67	9,0	140	2,73
12,4	134	4,37	22,4	252	7,30	7,8	123	1,99
10,3	138	4,54	24,0	244	6,91	0,5	88	0,45
7,8	96	2,77	23,0	238	6,75			
5,5	58	1,12	22,4	236	6,67			

Tabla III-3

cont.

700°C ISOT. I				700°C ISOT. II		
Aproximación: Ec (3-10)						
r :	0,895			0,937		
c :	T 75,8			- 94,0		
in:	9,10			11,18		
K _S :	0,00410			0,00506		
Ec (5- 3)						
r :	0,948			0,985		
b :	-0,00045			-0,00029		
K _S :	0,00257			0,00284		
c _V :	20			-175		
\sqrt{P}	m _H (a)	N _H		\sqrt{P}	m _H (a)	N _H
5,5	7,6	1,16		7,7	198	1,03
9,9	41	2,68		9,0	234	2,60
12,2	64	3,66		10,0	231	2,47
14,2	7,5	4,12		12,2	252	3,37
17,4	86	4,58		14,2	267	3,99
18,5	85	4,54		15,8	286	4,78
18,9	87	4,62		17,3	297	5,23
20,2	97	5,03		18,7	302	5,43
20,4	97	5,03		20,0	307	5,64
				21,3	312	5,84
				22,1	316	5,99

Tabla III-3
(ANEXO)

Presión de equilibrio a 402°C (Ref. 11) y 400°C, 500°C, 600°C y 700°C (Ref. 13)
(Ver Figs. III-4, III-6, III-8 y III-10) - Expresado bajo la forma de \sqrt{P} (torr) .

$\begin{array}{c} T^{\circ}\text{C} \\ N_{\text{H}} \end{array}$	400	402	500	600	700
0,0025		0,140			
0,0050		0,309			
0,0100		0,631			
0,0200		1,318			
0,0500	3,475	3,296	7,516	13,613	21,823
0,1000	6,471	6,592	14,455	26,73	
0,1500	9,356	9,888	22,034		
0,2000	12,973	13,275	29,050		
0,2500	17,617	19,052			
0,3000	27,61				
0,3330	43,905				

TABLA III - 4 . - Resumen de los resultados generales obtenidos por el método de mínimos cuadrados, para el ámbito de temperaturas de 402°C a 700°C

T °C	T °K	Aproximación por mínimos cuadrados			$\sqrt{P_{max}^*}$ (torr ^{1/2})	Isoterma a la temp. T No.
		coef. de corr. r	ord. al orig. b	pendiente, m (cte. de Sieverts) K_s^T (torr ^{-1/2})		
402	675	0,987	-0,00049	0,01628	10,1	B1c, I, II
450	723	0,990	0,00033	0,00976	18,7	B5c, I, II
500	773	0,997	0,00317	0,00646	25,5	B7c, I, II
550	823	0,988	0,00094	0,00508	18,7	B9c, I, III
600	873	0,995	-0,00045	0,00401	23,2	B13c, I, II
650	923	0,963	0,00156	0,00304	24,0	B15c, B17c, B19c, I, II
700	973	0,966	0,00223	0,0253	22,1	B23c, I, II
*, P_{max} denota la presión hasta la cual se cumple la ley de Sieverts (402 y 450°C) o , en su defecto, el valor máximo de la presión a la cual se ha medido equilibrio						

TABLA 4 - 1 . - ENTALPIAS Y ENTROPIAS DE ABSORCION, obtenidas por el método de mínimos cuadrados

ámbito de temperatura C	temp. media K	N _H -	coef. de corr. -	ord. al origen -	pendiente -	$-\Delta\bar{S}_{Hi}$ cal/°C mol	$-\Delta\bar{H}_{Hi}$ cal/mol
402 - 700	824	0,02	0,994	5,948	-3829	11,82 \pm 0,06	7608 \pm 95
402 - 700	824	0,04	0,996	6,781	-3919	13,47 \pm 0,06	7787 \pm 97
402 - 700	824	0,05	0,996	7,031	-3936	13,97 \pm 0,06	7822 \pm 97
402 - 700	824	0,07	0,995	7,398	-3956	14,70 \pm 0,06	7861 \pm 98
402 - 650	799	0,10	0,994	7,900	-4062	15,70 \pm 0,065	8071 \pm 103
402 - 600	774	0,12	0,991	8,18	-4131	16,25 \pm 0,07	8209 \pm 107
402 - 600	774	0,14	0,991	8,33	-4133	16,56 \pm 0,07	8212 \pm 103
450 - 550	773	0,15	0,990	8,26	-3998	16,41 \pm 0,065	7943 \pm 102
450 - 550	773	0,18	0,992	8,29	-3878	16,48 \pm 0,065	7706 \pm 100

tabla 4 - 2 . - ENERGIA LIBRE PARCIAL MOLAL RELATIVA DEL HIDROGENO
EN SOLUCION REFERIDA A $H_2(g)$ a 1 torr - en cal/atgr

$$\Delta \bar{F}_{Hi} = \Delta \bar{H}_{Hi} - T \Delta \bar{S}_{Hi}$$

$\begin{matrix} T \\ ^\circ K \end{matrix} \backslash N_H$	0,02	0,04	0,05	0,07	0,10	0,12	0,14	0,15	0,18
675	370	1305	1608	2061	2525	2760	2967	----	----
723	973	1952	2278	2767	3278	3540	3762	3918	4207
773	1529	2628	2977	3502	4063	4352	4590	4739	5031
823	2120	3301	3676	4237	4848	5165	(5418)		
873	2711	3975	4375	4972	5632	(5977)			
923	3302	4648	5073	5707	6417				
973	3893	5322	5772	6442					

TABLA 4 - 3 . - RELACION ENTRE LA ENERGIA LIBRE PARCIAL MOLAL
DEL HIDROGENO REFERIDA A 1 torr Y A 1 atm, PARA
CADA TEMPERATURA DE TRABAJO - en cal/atgr

$\begin{matrix} T \\ ^\circ C \end{matrix}$	$\Delta \bar{F}_{Hi}^T$	(1 atm)
402	$\Delta \bar{F}_{Hi}^{402}$	(1 torr) - 4448
450	$\Delta \bar{F}_{Hi}^{450}$	(1 torr) - 4765
500	$\Delta \bar{F}_{Hi}^{500}$	(1 torr) - 5094
550	$\Delta \bar{F}_{Hi}^{550}$	(1 torr) - 5424
600	$\Delta \bar{F}_{Hi}^{600}$	(1 torr) - 5753
650	$\Delta \bar{F}_{Hi}^{650}$	(1 torr) - 6083
700	$\Delta \bar{F}_{Hi}^{700}$	(1 torr) - 6412

TABLA 4 - 4 . - COMPARACION DE RESULTADOS OBTENIDOS PARA $\Delta \bar{F}_{\text{Hi}}$
CON LOS VALORES DE MALLET Y KOEHL (13) REFERI-
DOS H_2 (g) (1 atm) y a 402°C - en cal/atgr

N_{H}	0,05	0,10	0,15
Este trabajo	-2840	-1923	-1318
Mallet y Koehl	-2763	-1935	-1437

TABLA 4 - 5 . - ENERGIAS LIBRES PARCIALES MOLALES RELATIVAS DEL
TANTALIO EN SOLUCION, EN FUNCION DE LA TEMPERA-
TURA Y DEL CONTENIDO DE HIDROGENO - en cal/atgr

N_{Ta}	$\Delta \bar{F}_{\text{Ta}}$						
	T_{OK} 675	723	773	823	873	923	973
0,08	-27,4	-28,8	-28,3	-32,2	-35,4	-35,5;	-36,7
0,96	-54,6	-58,8	-64,3	-67,2	-70,6	-75,7	-80,2
0,95	-68,5	-73,3	-81,6	-84,9	-88,6	-95,6	-101,6
0,93	-96,8	-104,7	-116,2	-120,0	-125,2	-135,7	(-144,3)
0,90	-140,5	-152,0	-168,6	-174,3	-182,0	(-197,0)	
0,88	-170,5	-184,3	-204,1	-211,4	(-220,6)		
0,86	-200,8	-217,5	-240,3	-249,2			
0,85	-213,5	-299,3	-258,7	(-268,5)			
0,82	-267,8	-286,8	-314,9				
0,80	-339,1	-334,2					
0,75	-451,6						

TABLA 4 - 6 . - ENERGIA LIBRE DE FORMACION DE LA SOLUCION TANTALIO - HIDROGENO
REFERIDA A 1 TORR. - en cal/mol de soluc.

T _{°C}	N _H								
	0,02	0,04	0,05	0,07	0,10	0,12	0,14	0,15	0,18
402	-19, 5	-0, 2	15, 3	54, 3	126, 1	181, 2	242, 7	----	----
450	-8, 7	21, 7	43, 7	96, 3	191, 0	262, 6	339, 7	(392, 8)	(522, 0)
500	2, 8	43, 4	71, 3	137, 1	254, 6	342, 6	436, 1	(491, 0)	(647, 3)
550	10, 8	67, 5	103, 3	184, 9	327, 9	433, 8	(544, 2)		
600	19, 5	91, 2	134, 6	231, 6	399, 6	(523, 1)			
650	31, 2	113, 2	162, 8	273, 3	(464, 4)				
700	41, 9	135, 8	192, 1	(316, 7)					

TABLA 4 - 7 . - ENERGIA LIBRE DE FORMACION DE LA SOLUCION TANTALIO - HIDROGENO
REFERIDA A 1 Atm - en cal/mol de soluc.

$\begin{array}{c} N_H \\ T_{oC} \end{array}$	0,02	0,04	0,05	0,07	0,10	0,12	0,14	0,15	0,18
402	-108	-178	-207	-257	-319	-353	-380	-----	-----
450	-104	-169	-195	-237	-286	-309	-327	(-322)	(-336)
500	-99	-160	-183	-219	-255	-269	-277	(-273)	(-270)
550	-98	-149	-168	-195	-214	-217	(-215)		
600	-95	-139	-153	-171	-176	(-167)			
650	-90	-130	-141	-152	(-144)				
700	-86	-121	-128	(-132)					

TABLA 4 - 8 . - ENTROPIA PARA GAS DIATOMICO IDEAL, S_g^0 , para
 $P_x = 1 \text{ torr}$ y $P_{ref} = 760 \text{ torr}$

$$S_x = S_{ref} + R \ln \frac{P_{ref}}{P_x}$$

T	T	$\frac{S(760)}{k}$	$\frac{S(1\text{torr})}{2}$
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$	---	u. e.
402	675	18,5718	25,0413
450	723	18,8153	25,2832
500	773	19,0530	25,5194
550	823	19,2764	25,7413
600	873	19,4875	25,9510
650	923	19,6877	26,1499
700	973	19,8782	26,3392

Los valores de S_{ref}^T/k han sido tomados de la ref. No. 49, habiéndose utilizado la siguiente fórmula de interpolación:

$$S_T = \frac{(T_2 - T) S_{T1} + (T - T_1) S_{T2}}{T_2 - T_1}$$

siendo $T_2 > T > T_1$

TABLA 4 - 9 . - ENTROPIA VIBRACIONAL, $\Delta \bar{S}_{Hi}^v$, CORRESPONDIENTE A UN OSCILADOR ISOTROPICO DE EINSTEIN

$$\bar{S}_{Hi}^v = 3R \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] \quad x = \frac{h\nu}{kT}$$

$$\nu = 3,5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

T($^{\circ}\text{K}$)	$\Delta \bar{S}_{Hi}^v$	$\Delta \bar{S}_{Hi}^v - S_g^0/2$
675	1,8606	-23,1807
723	2,1190	-23,1642
773	2,3850	-23,1344
823	2,6465	-23,0949
873	2,9025	-23,0485
923	3,1525	-22,9974
973	3,3961	-22,9431

TABLA 4 - 10 . - Entropía configuracional $\Delta \bar{S}_{\text{Hi}}^c(\beta, Z)$ para $Z = 1$ parcial del hidrógeno disuelto en el tantalio, según que sean ocupados los intersticios octaédricos ($\beta = 3$) o tetrahédricos ($\beta = 6$)

N_{H}	\bar{S}_{Hi}^c	
	$\beta = 3$	$\beta = 6$
0,02	9,9024	11,2865
0,04	8,4699	9,8612
0,05	7,9984	9,3933
0,07	7,2722	8,6749
0,10	6,4738	7,8890
0,12	6,0495	7,4735
0,14	5,6791	7,1126
0,16	5,5091	6,9476
0,18	5,0449	6,4992

TABLA 4 - 11 . - ENTROPIA TEORICA PARCIAL MOLAL RELATIVA DEL HIDROGENO DISUELTO EN EL TANTALIO, SEGUN LA EXPRESION (4 - 17) $\beta = 3$ y 6 y $Z=1$.

β	N_H T_{oc}	0,02	0,04	0,05	0,07	0,10	0,12	0,14	0,15	0,18
3	402	-13,28	-14,71	-15,18	-15,91	-16,71	-17,13	-17,50	-17,67	-18,13
	450	-13,26	-14,69	-15,16	-15,89	-16,69	-17,11	-17,48	-17,65	-18,12
	500	-13,23	-14,66	-15,14	-15,86	-16,66	-17,08	-17,46	-17,63	-18,09
	550	-13,19	-14,63	-15,10	-15,82	-16,62	-17,05	-17,42	-17,59	-18,05
	600	-13,15	-14,58	-15,05	-15,78	-16,57	-17,00	-17,37	-17,54	-18,00
	650	-13,09	-14,53	-15,00	-15,73	-16,52	-16,95	-17,32	-17,49	-17,95
	700	-13,04	-14,47	-14,94	-15,67	-16,47	-16,89	-17,26	-17,43	-17,90
6	402	-11,89	-13,32	-13,79	-14,50	-15,29	-15,71	-16,07	-16,23	-16,68
	450	-11,88	-13,30	-13,77	-14,49	-15,27	-15,69	-16,05	-16,22	-16,66
	500	-11,85	-13,27	-13,74	-14,46	-15,25	-15,66	-16,00	-16,19	-16,64
	550	-11,81	-13,23	-13,70	-14,42	-15,21	-15,62	-15,98	-16,15	-16,60
	600	-11,76	-13,19	-13,66	-14,37	-15,16	-15,58	-15,94	-16,10	-16,55
	650	-11,71	-13,14	-13,60	-14,32	-15,11	-15,52	-15,88	-16,05	-16,50
	700	-11,66	-13,08	-13,55	-14,27	-15,05	-15,47	-15,83	-16,00	-16,48
$\Delta \bar{S}_{Hi} (e)$		-11,82	-13,47	-13,97	-14,70	-15,70	-16,25	-16,56	-16,41	-16,48
$\Delta \bar{S}_{Hi} (t, T)$		-11,81	-13,23	-13,70	-14,42	-15,23	-15,66	-16,02	-16,19	-16,64

TABLA 4 - 12 . - NUMERO DE SITIOS INTERSTICIALES TETRAHEDRICOS
BLOQUEADOS POR PROTON ALOJADO EN UN INTER-
STICIO DE TAL TIPO, DE ACUERDO A LA ECUACION
(4 - 25)

N_H	$S_{Hi}(e)$	$S_{Hi}(t, Z+1)$	Z
0,02	11,733	11,287	0
0,04	9,622	9,610	17
0,05	9,124	9,110	16
0,07	8,394	8,376	11
0,10	7,415	7,379	12
0,12	6,884	6,823	12
0,14	6,572	6,538	9
0,15	6,728	6,691	4
0,18	6,656	6,499	0

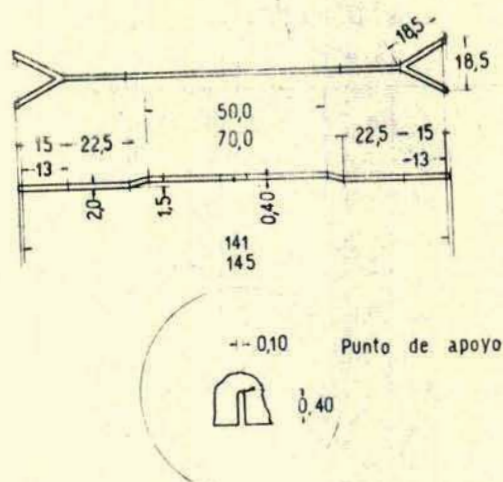


Fig. II - 1 . - MICROBALANZA - La cruz . Dimensiones en mm.

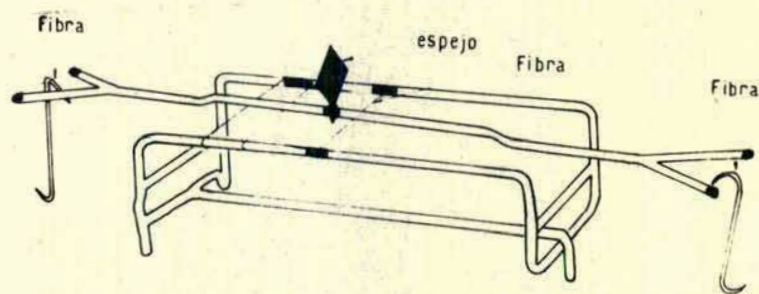
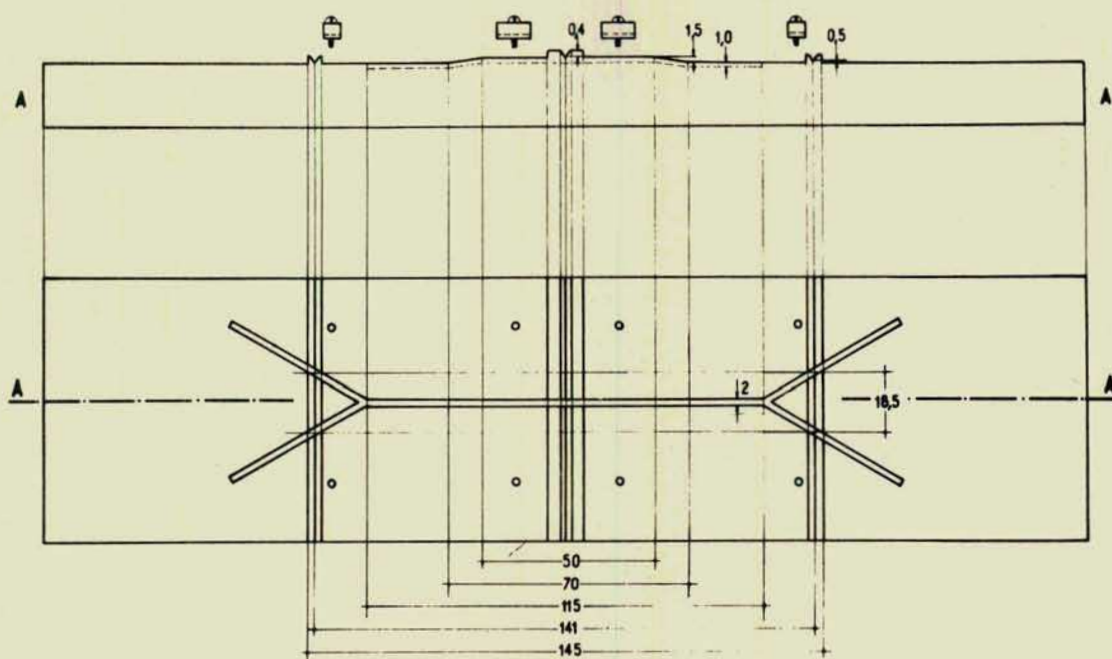


Fig. II - 2 . - LA MICROBALANZA A TORSION DE FIBRA DE TUNGSTENO
 Diám. de la fibra central : 50 .
 Diám. de las fibras de los extremos: 30



b)

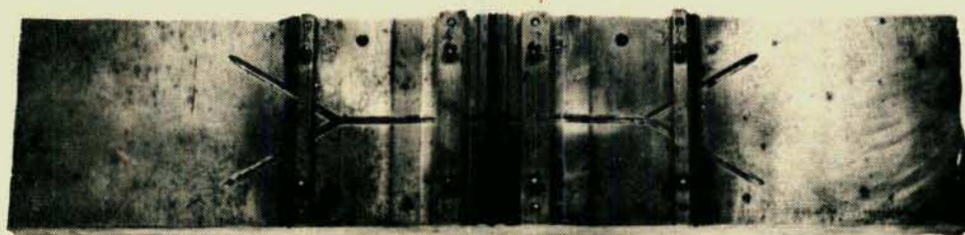


Fig. II - 3 . - "JIG" PARA EL MOLDEO DE LA CRUZ DE LA MICROBALANZA

a) proyección en planta

b) fotografía del dispositivo construído.

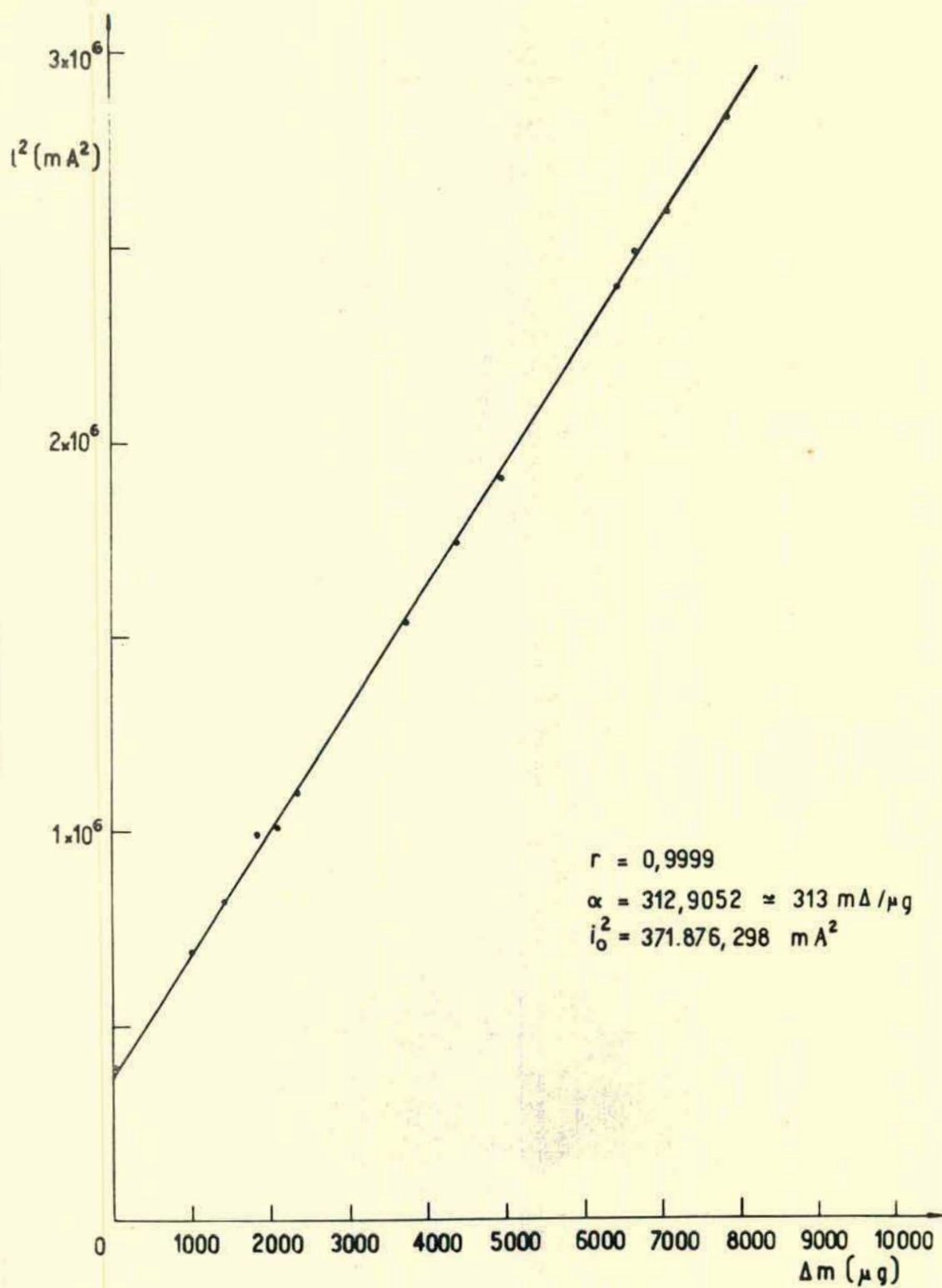


Fig. II - 4 . - CURVA DE CALIBRACION de la microbalanza, ($i_p^2 - i_o^2$) en función de Δm , - α : caracterfstica de la balanza.

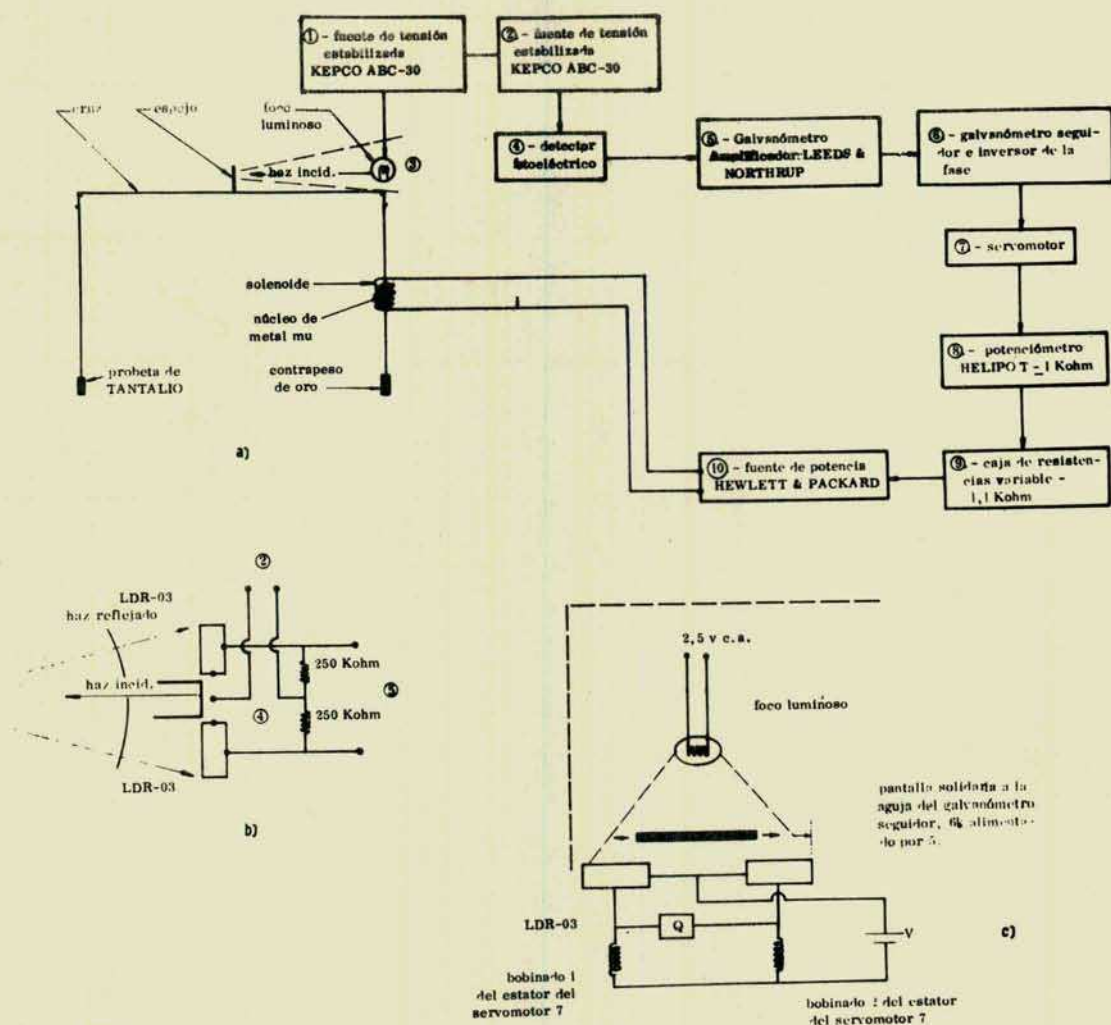


Fig. II - 5. - CIRCUITO DE COMPENSACION AUTOMATICA. Esquema General.

a) Esquema general

b) detalle del detector fotoelectronico

c) detalle de funcionamiento del galvanómetro seguidor - inversor de fase.

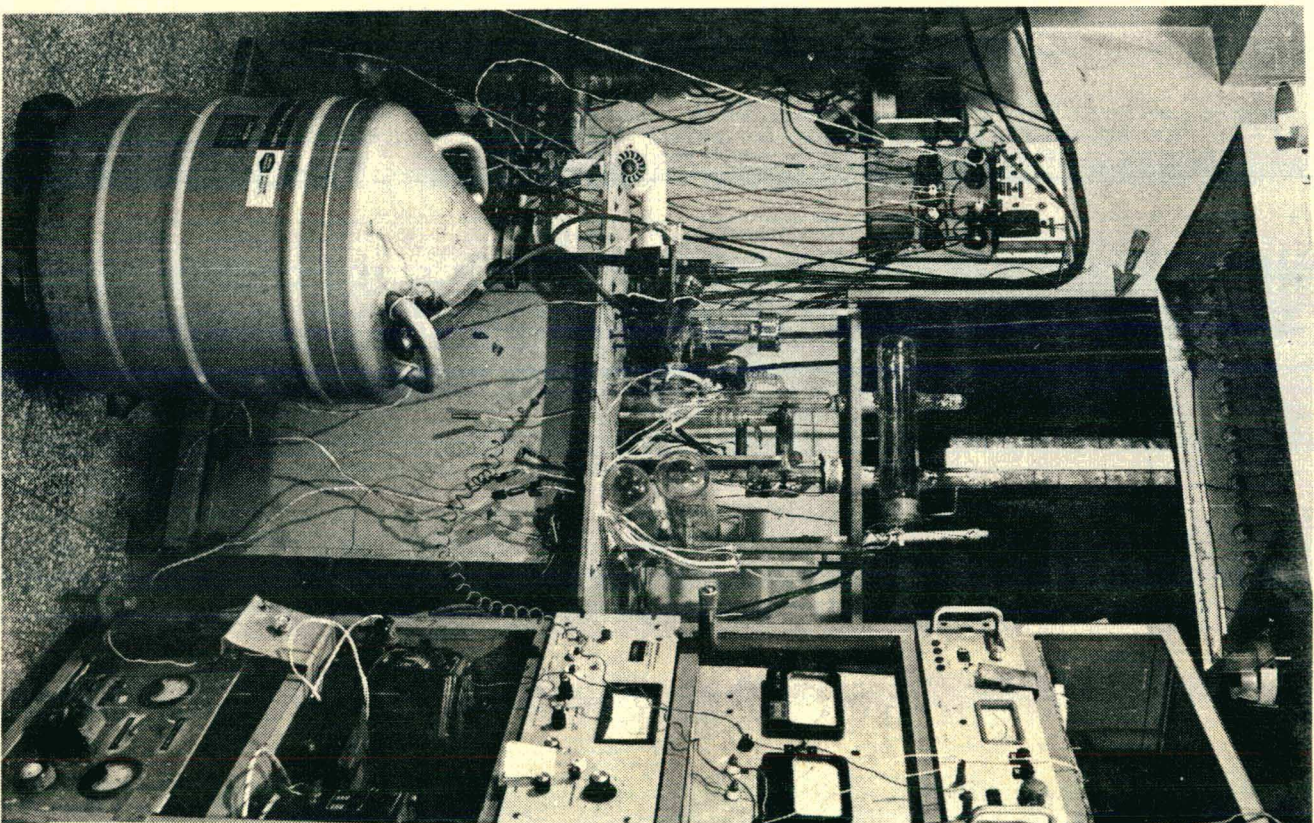


Fig. II-6. - Vista general del aparato. Se ha señalado con una flecha el cortinado negro azabache cubriendo la ventana; eliminándose de esa manera las interferencias de la luz diurna.

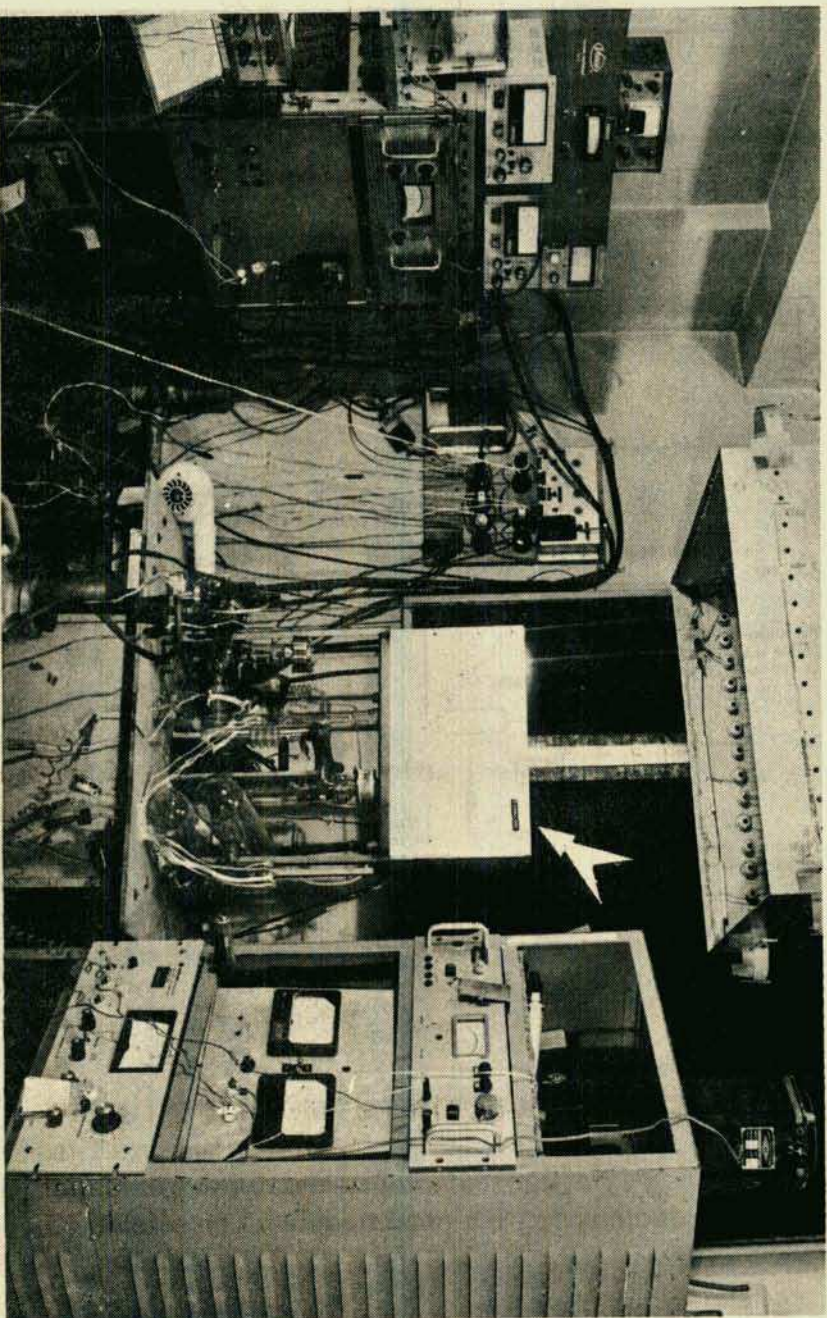


Fig. II-7. - Vista general del aparato. La flecha señala el blindaje lumínico instalado sobre la cámara de vidrio que aloja a la balanza propiamente dicha; el blindaje consta de una caja de metal, revestido interiormente con pintura negra antirreflejante.

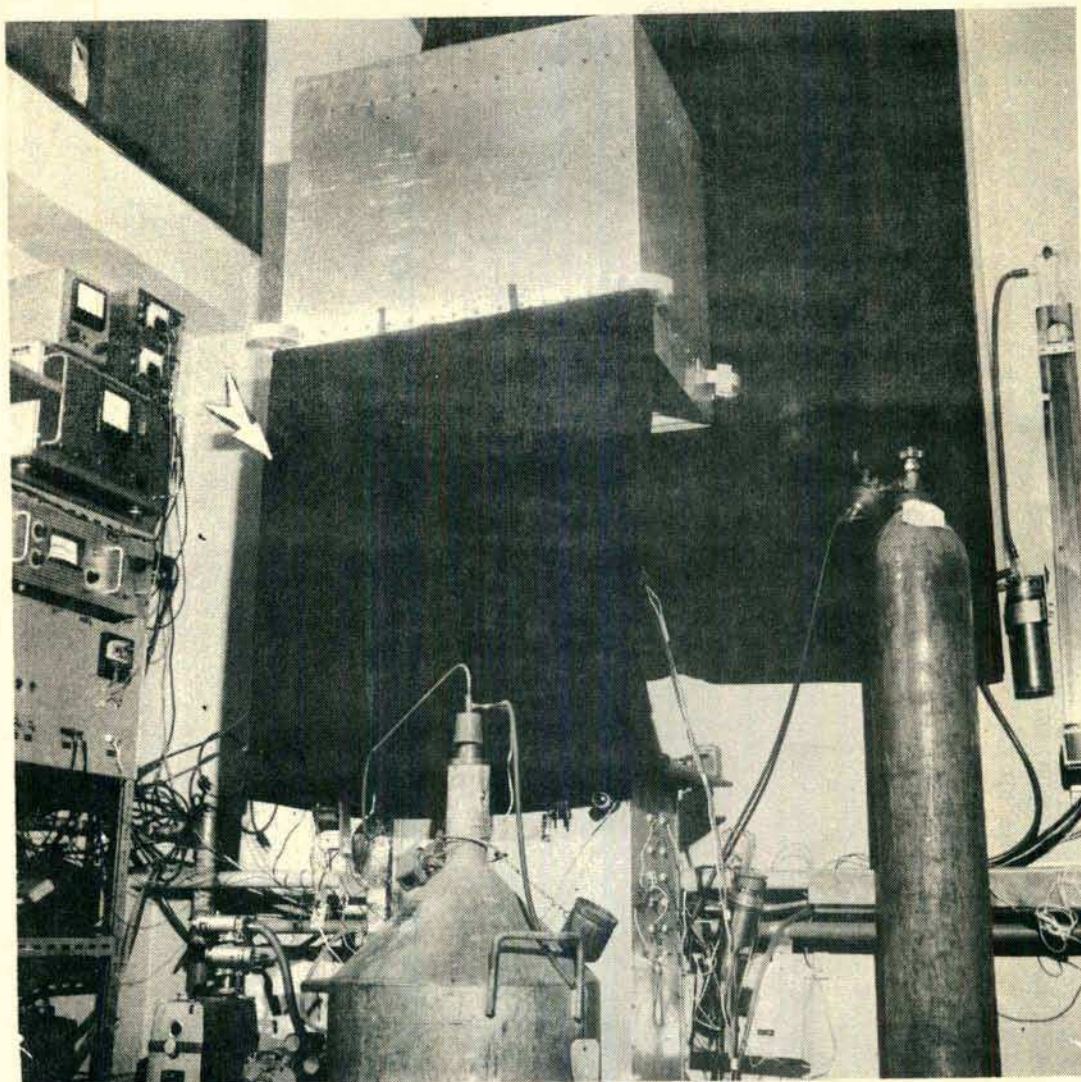


Fig. II-8. - Blindaje lumínico. Se ha tenido que instalar un cortinado negro opaco del lado que da sobre el instrumental de medición (costado izquierdo de la fotografía); está señalado con una flecha.

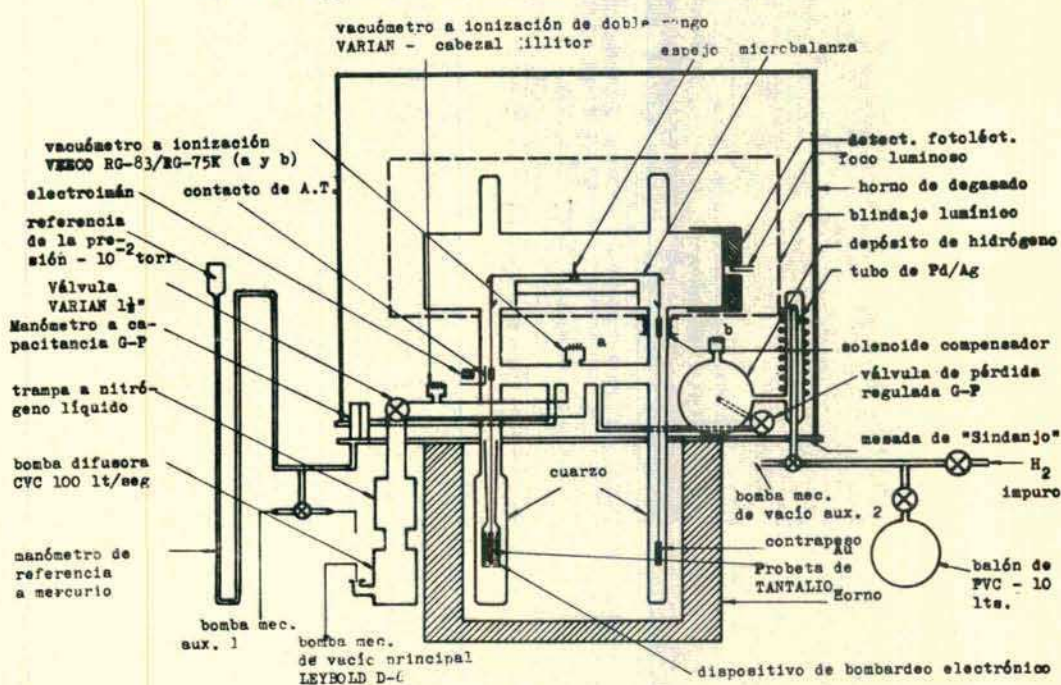


Fig. II - 9. - LA MICROBALANZA Y EL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL COMPLETO
Esquema general

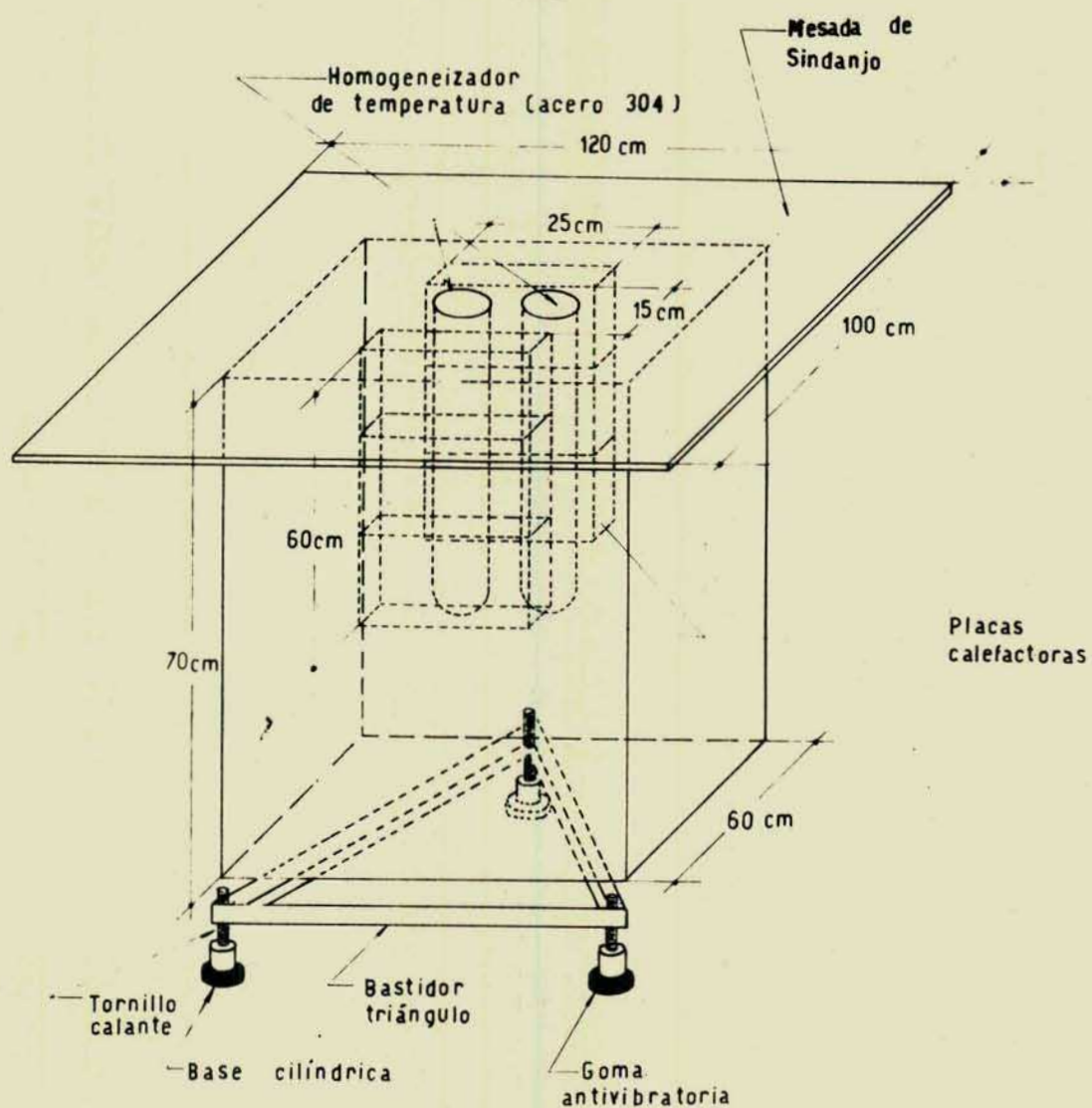


Fig. II - 10 . - HORNO, HOMOGENEIZADORES DE TEMPERATURA Y LA SUSPENSION ANTIVIBRATORIA.

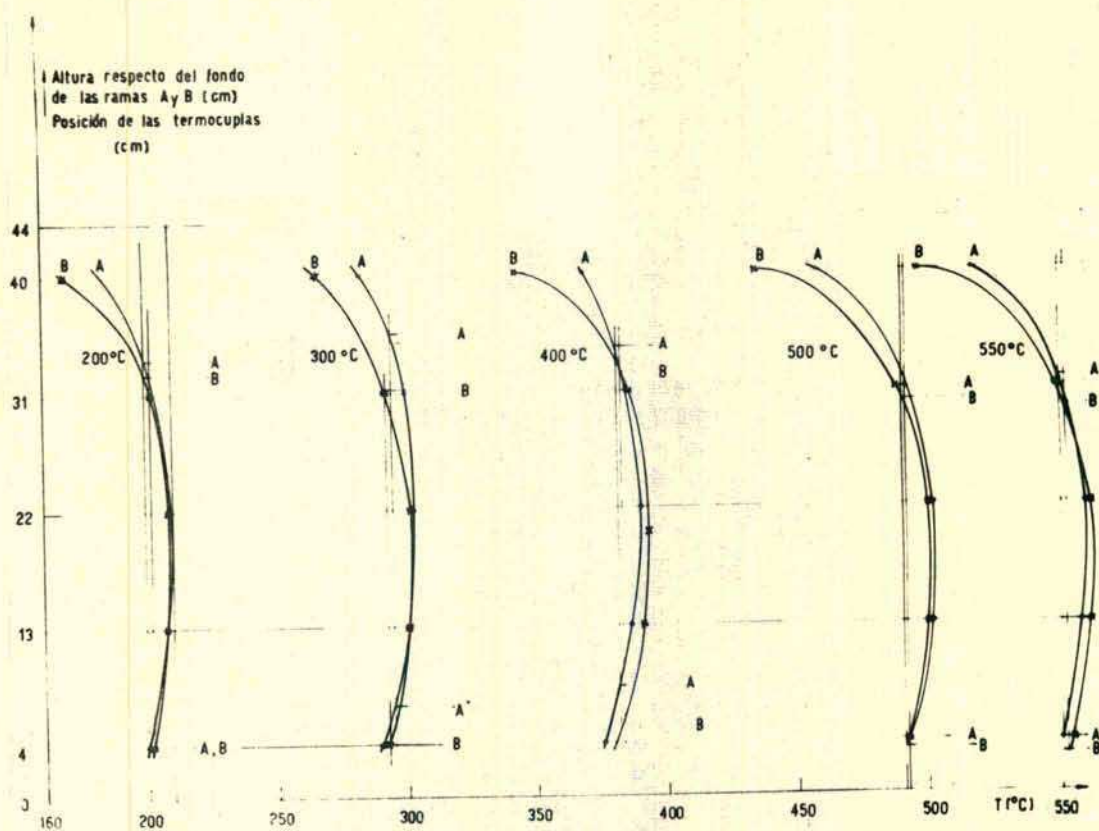


Fig. II - 11. - PERFIL TERMICO DEL HORNO - REGION DONDE LA TEMPERATURA ESTA COMPRENDIDA ENTRE T Y $T - 10^{\circ}\text{C}$.

A: homogeneizador térmico de la rama del contrapeso

B: homogeneizador térmico de la rama de la probeta

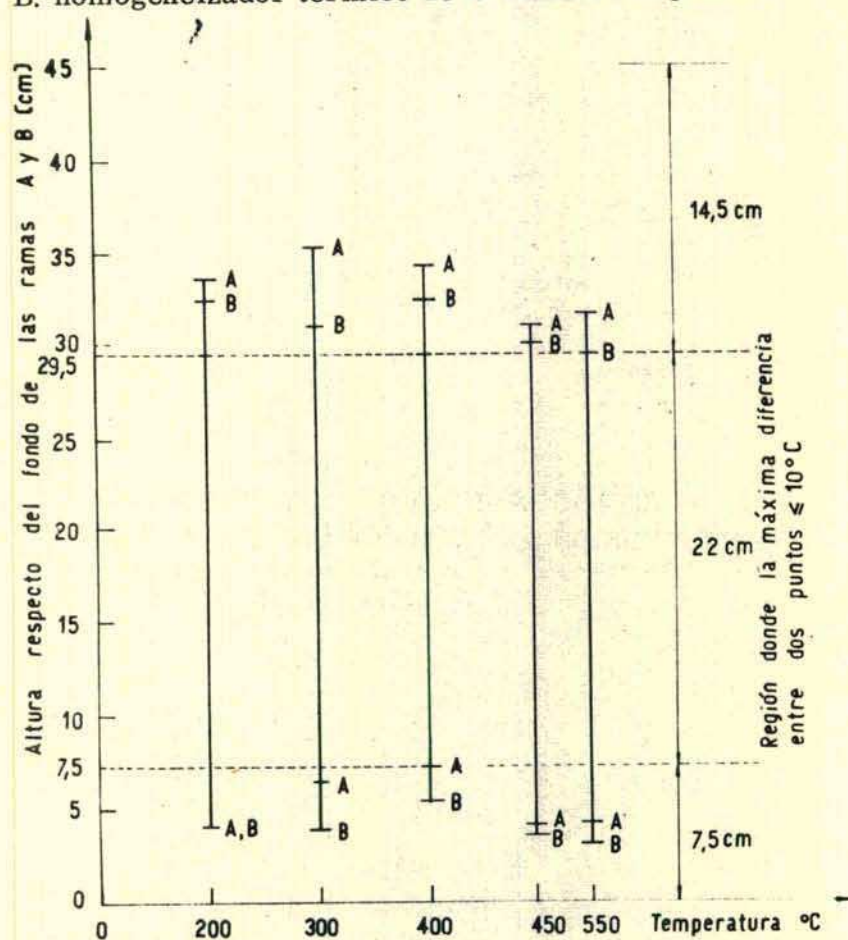


Fig. II - 12. - REGION DEL HORNO COMUN A TODOS LOS PERFILES TERMICOS (a $T^{\circ}\text{C}$) DONDE LA VARIACION MAXIMA DE LA TEMPERATURA ES DE $T - 10^{\circ}\text{C}$

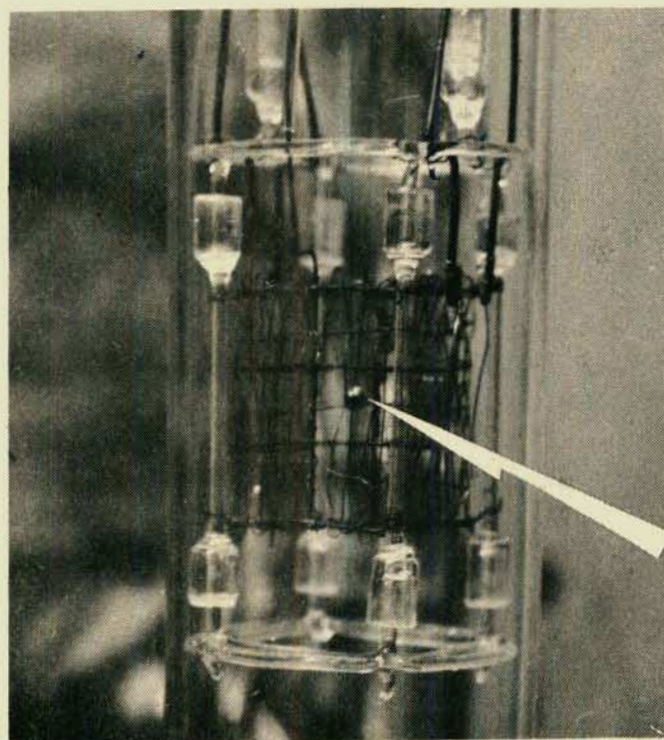
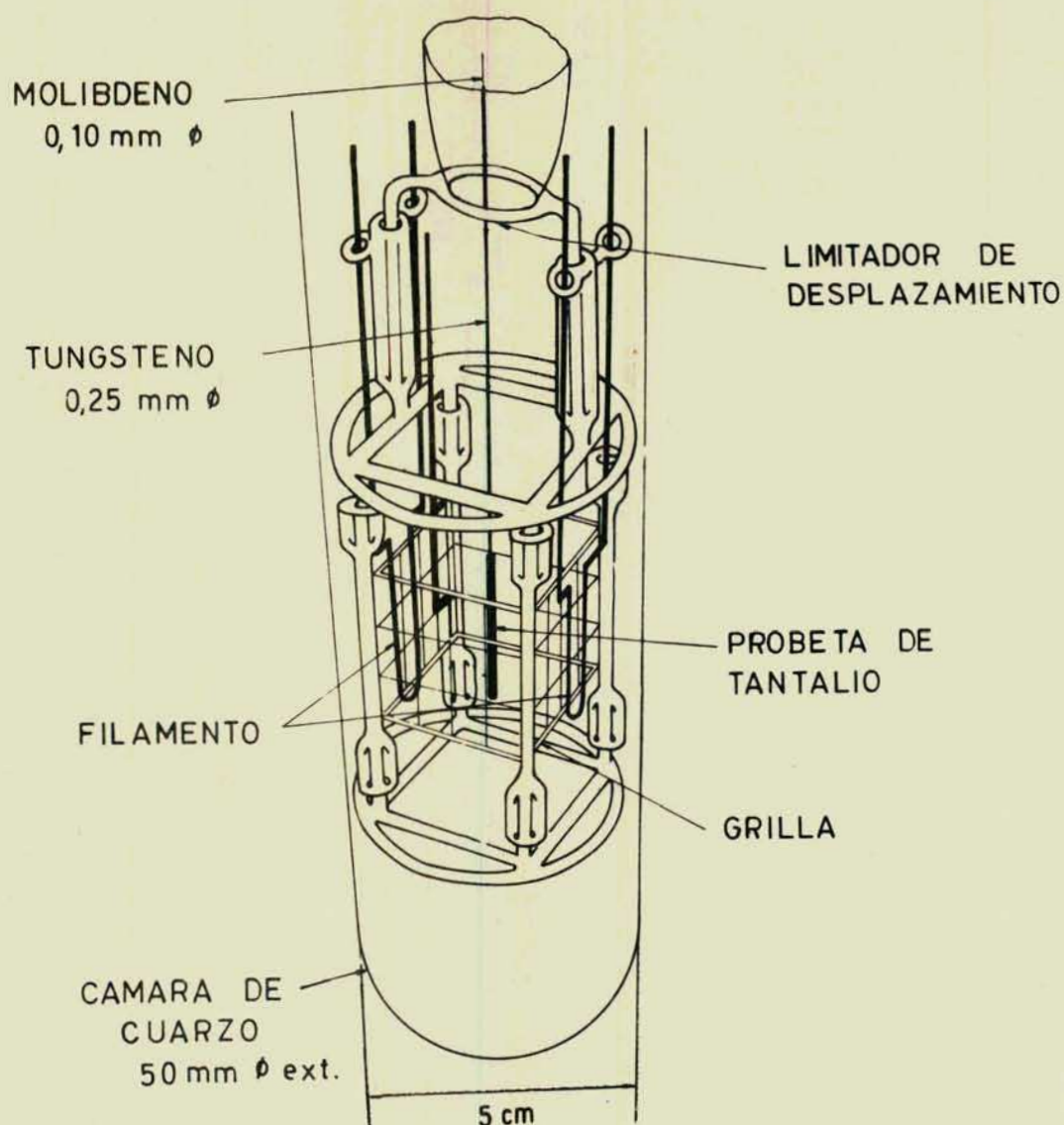


Fig. II - 13. - DISPOSITIVO DE BOMBARDEO ELECTRONICO para el degasado de la probeta de tantalio.
 a) dibujo esquemático
 b) fotografia del dispositivo construido. En la figura puede observarse fusión incipiente del tantalio (forma de gota en el extremo inferior de la probeta).

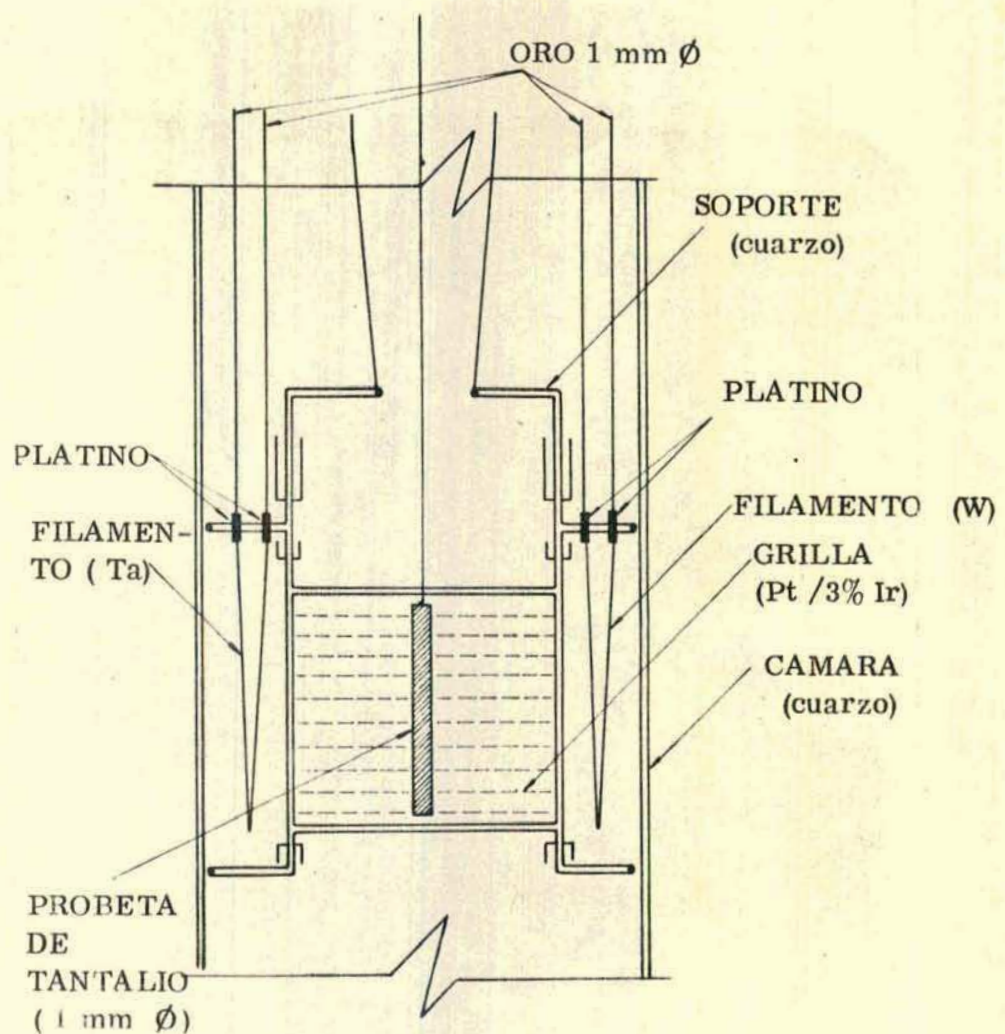


Fig. II - 14 . - DISPOSITIVO DE BOMBARDEO ELECTRONICO. Corte Esquemático. Obsérvese la ubicación de las "copitas" sobre los parantes, cuya misión es la de impedir la formación de películas continuas, conductoras de electricidad.

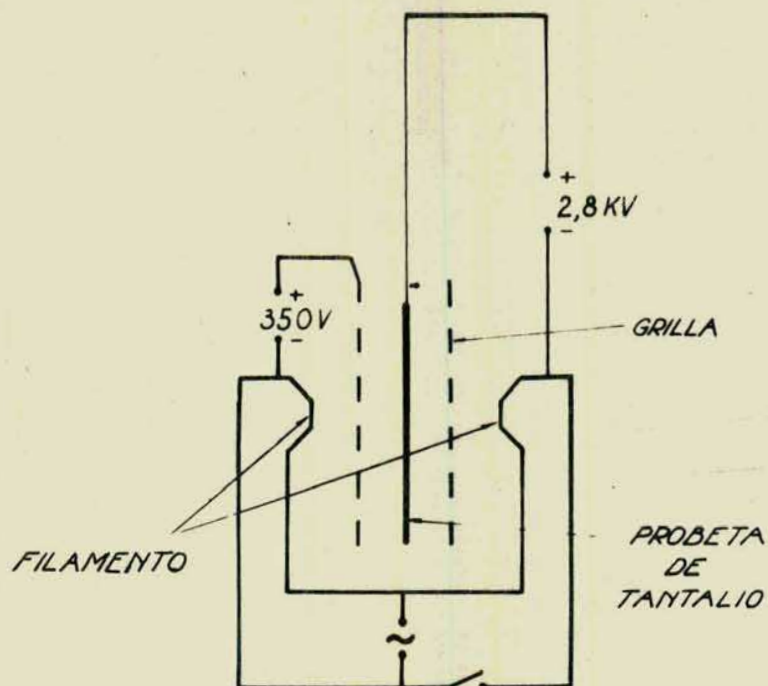


Fig. II - 15 . - DISPOSITIVO DE BOMBARDEO ELECTRONICO
Circuito electrico básico

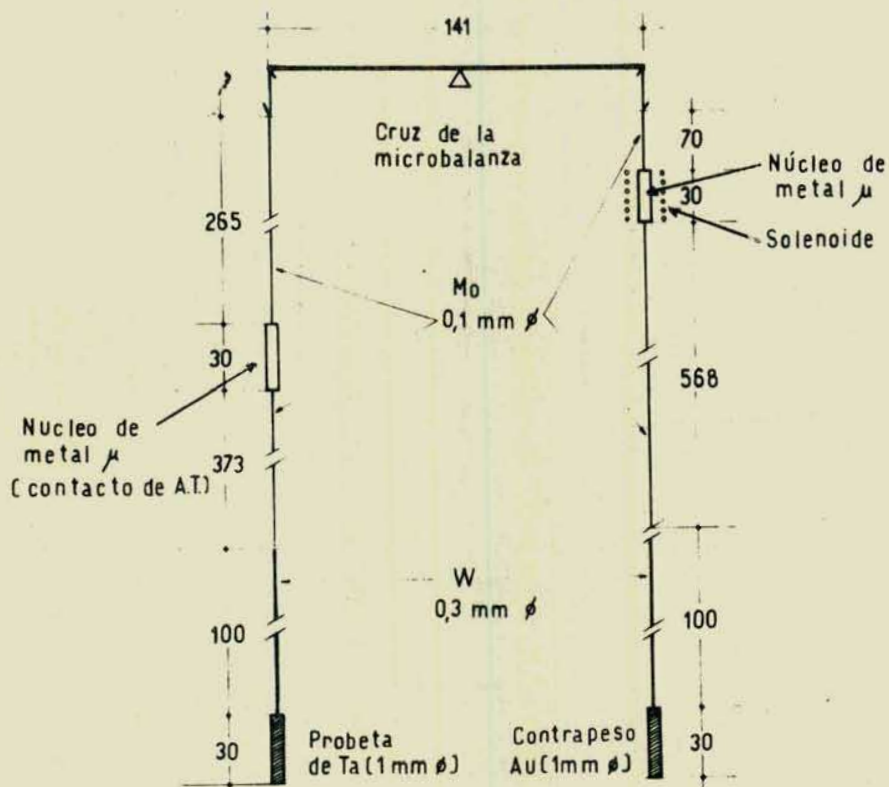


Fig. II - 16 . - DISPOSICION DE LA PROBETA Y CONTRAPESO RESPECTO DE LA
CRUZ DE LA MICROBALANZA. - Dimensiones en mm.

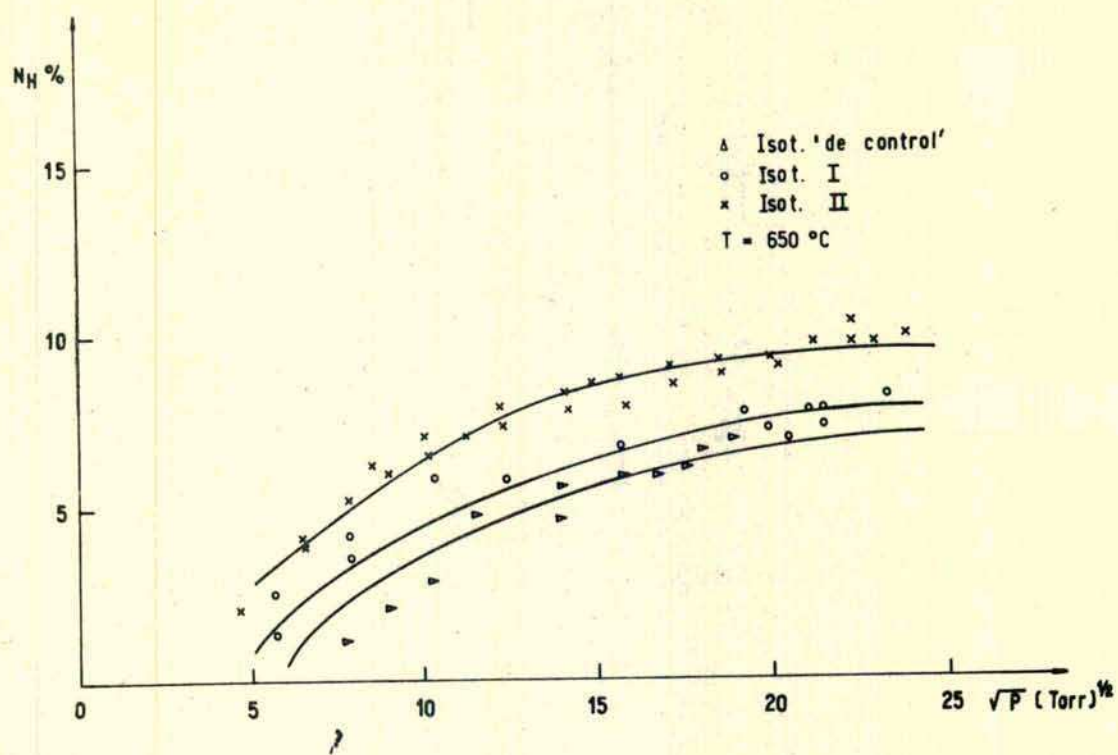


Fig. III - 1 . - Aspecto que presentan las distintas isothermas de absorción obtenidas a una misma temperatura (caso particular de $T = 650^{\circ}\text{C}$). Obsérvese el paralelismo entre las diversas curvas y su corrimiento relativo.

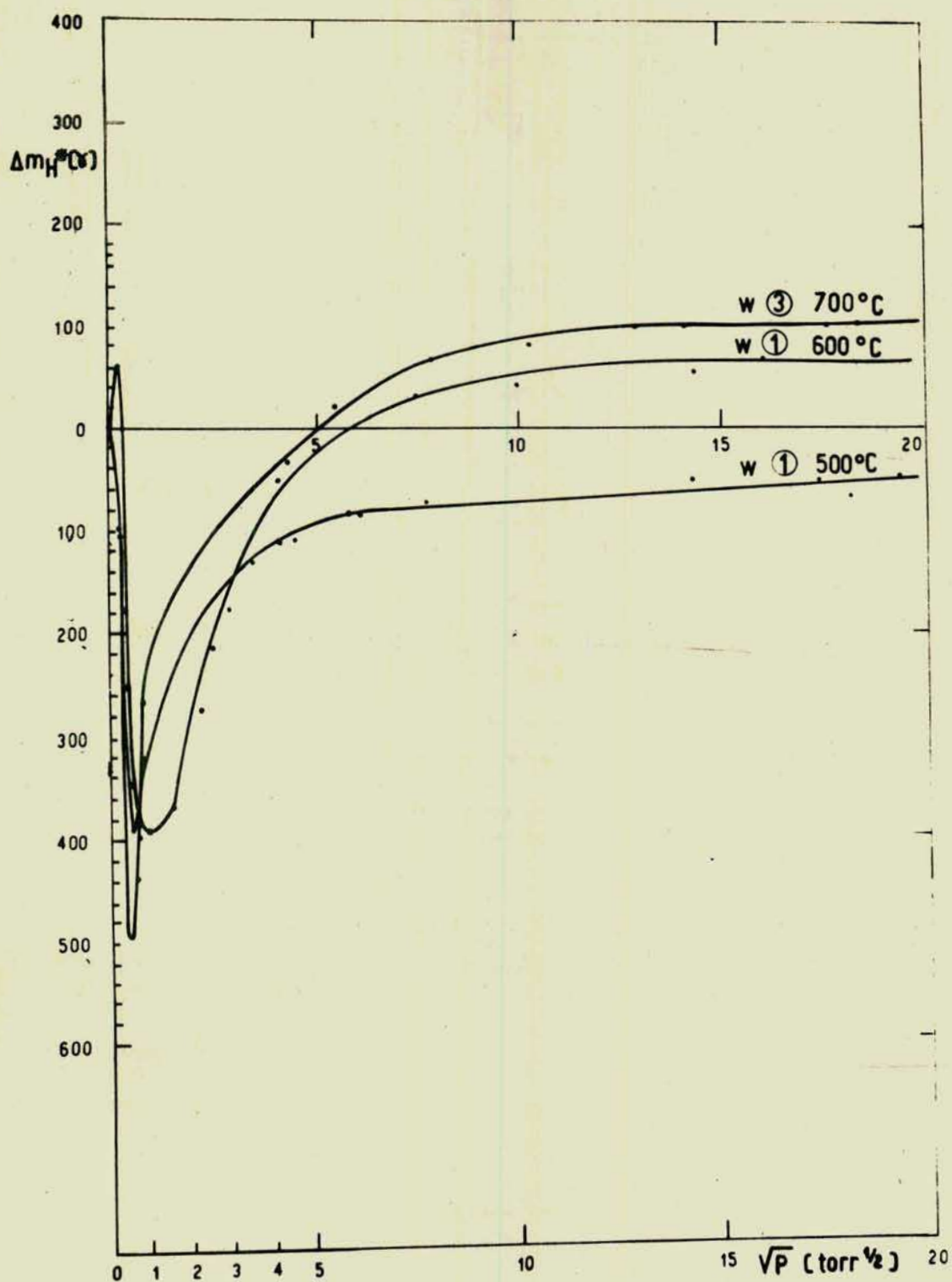


Fig. III - 2 . - EFECTO RADIOMETRICO o EFECTO NEGATIVO PARA LAS DISTINTAS TEMPERATURAS'. Obsérvese la ubicación del mínimo de cada una de las curvas para $\sqrt{P} < 1$.

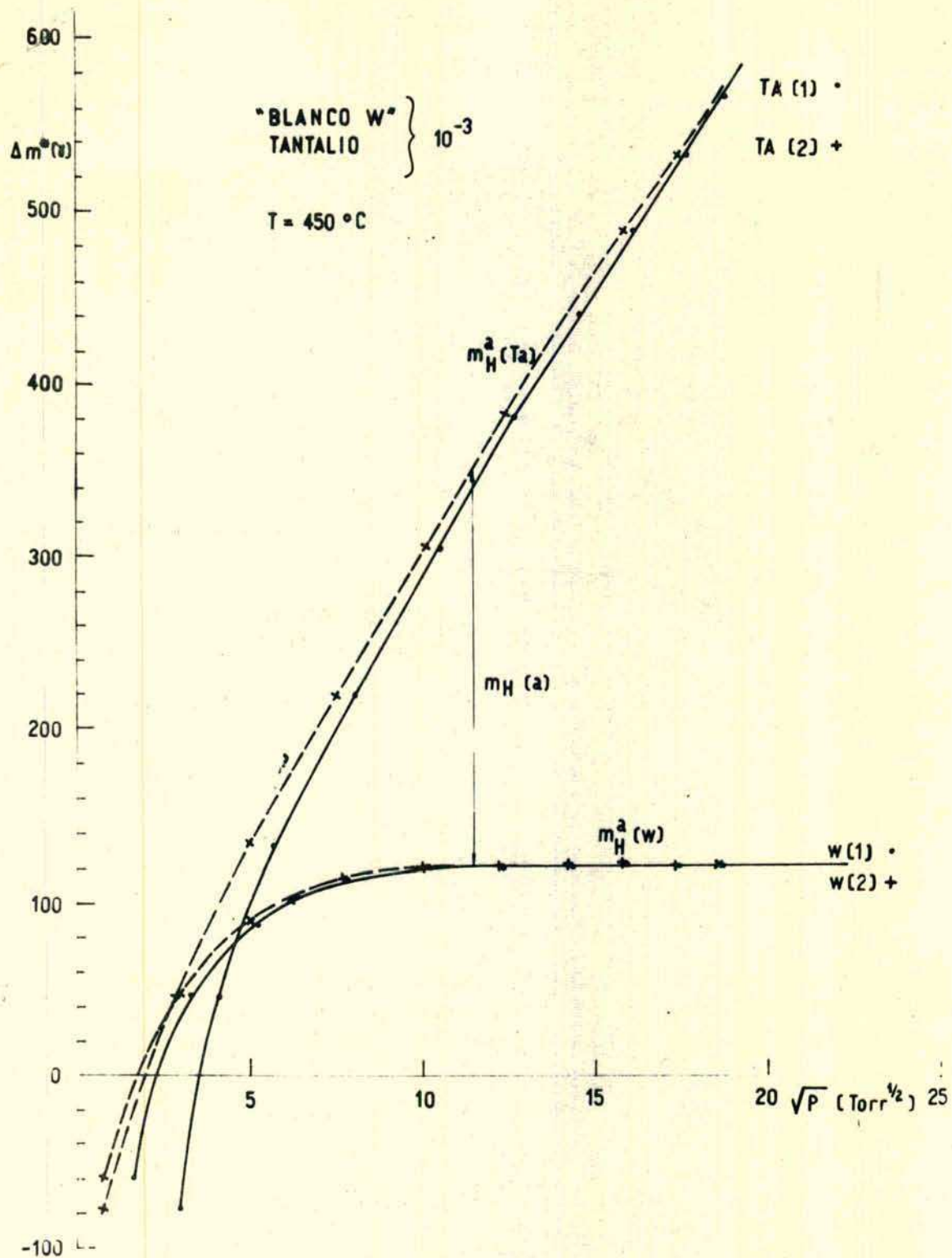
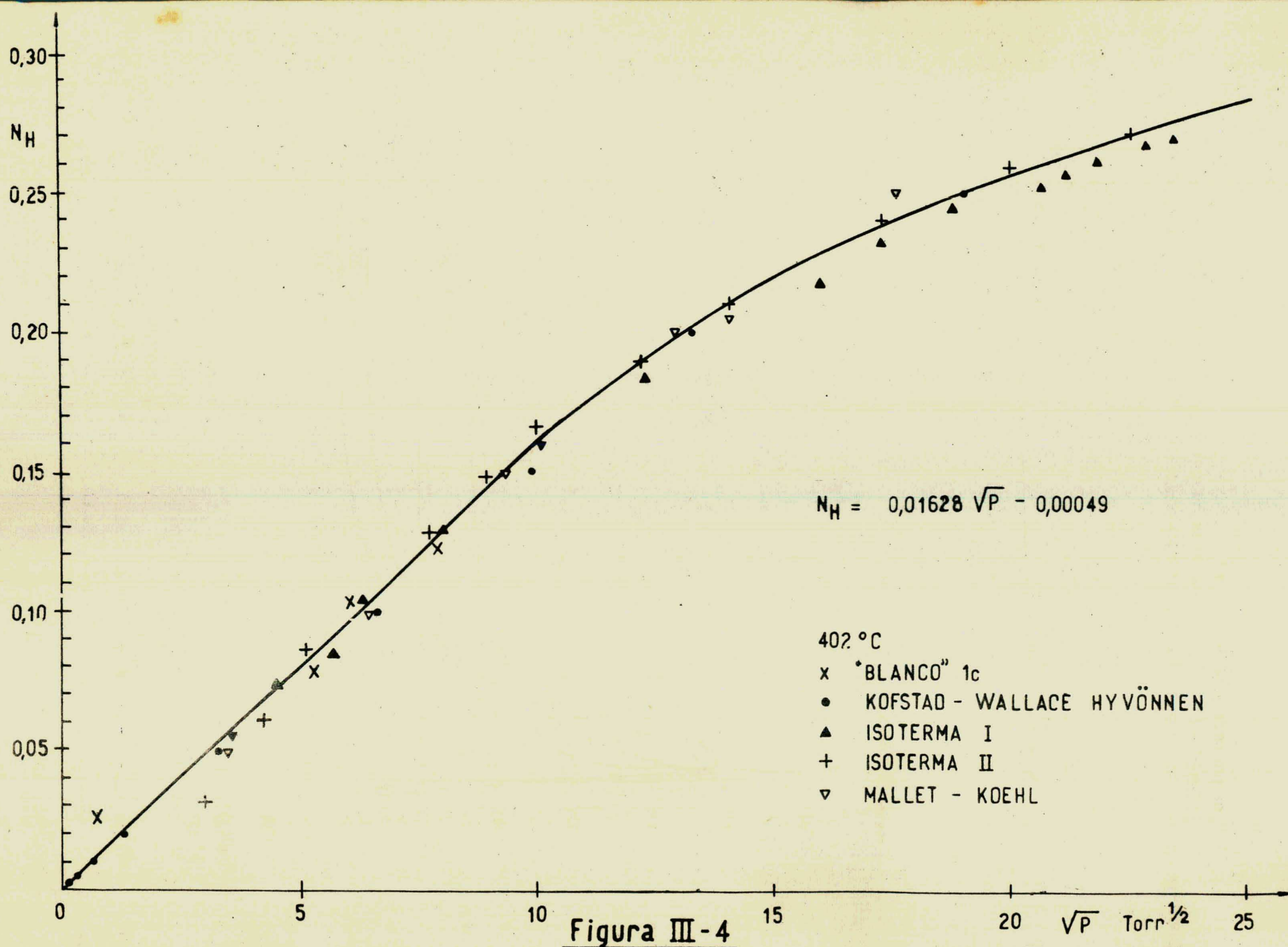
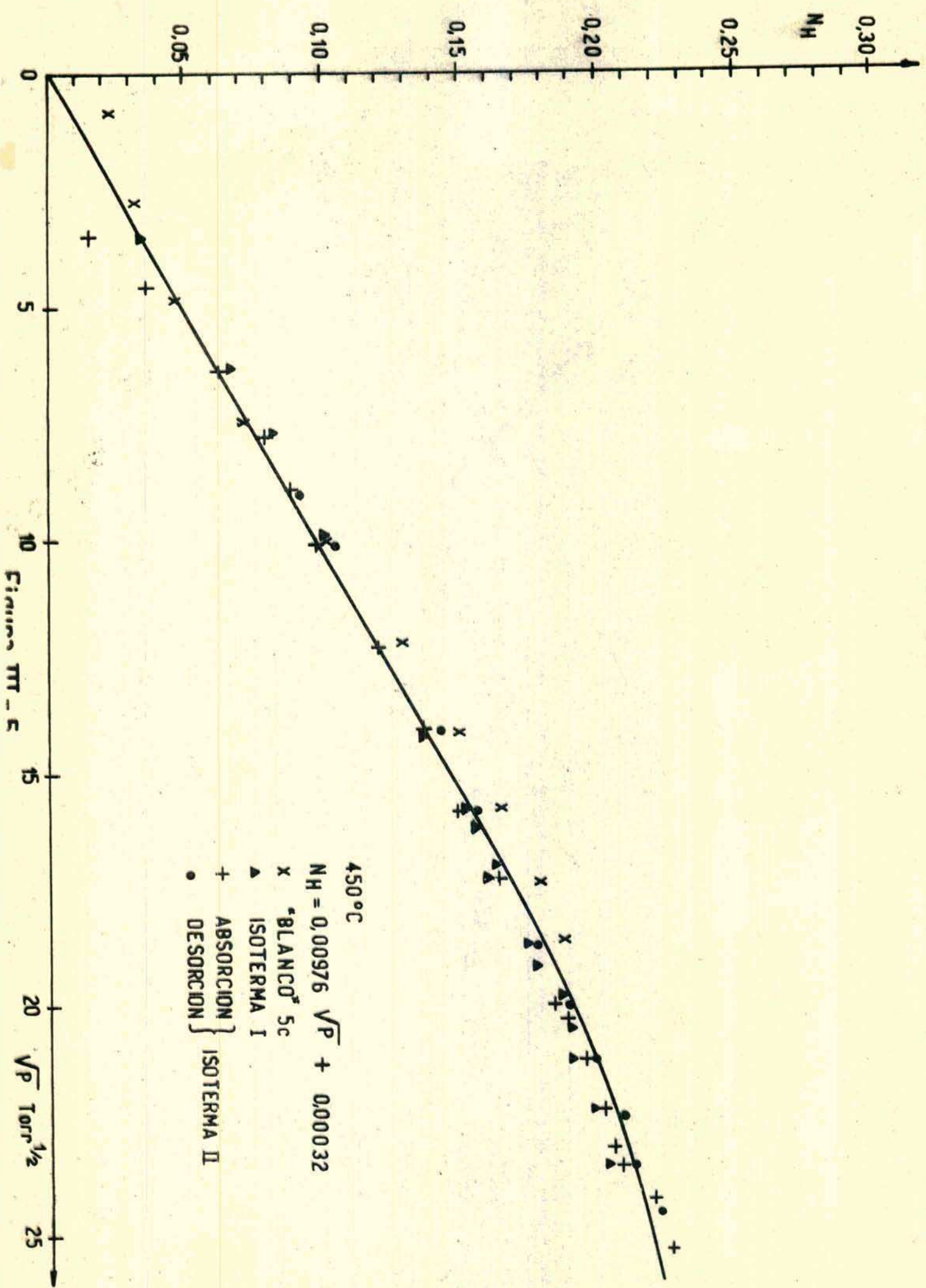


Fig. III - 3 . - ILUSTRACION DEL METODO GRAFICO PARA LA OBTENCION DE LAS
 DIFERENCIAS $m_H(a)$ UTILIZADAS EN EL "METODO DEL BLANCO"
 ----: corrección por presión (manómetros diferencial Granville -Phillips y
 Millitorr (Varian)).





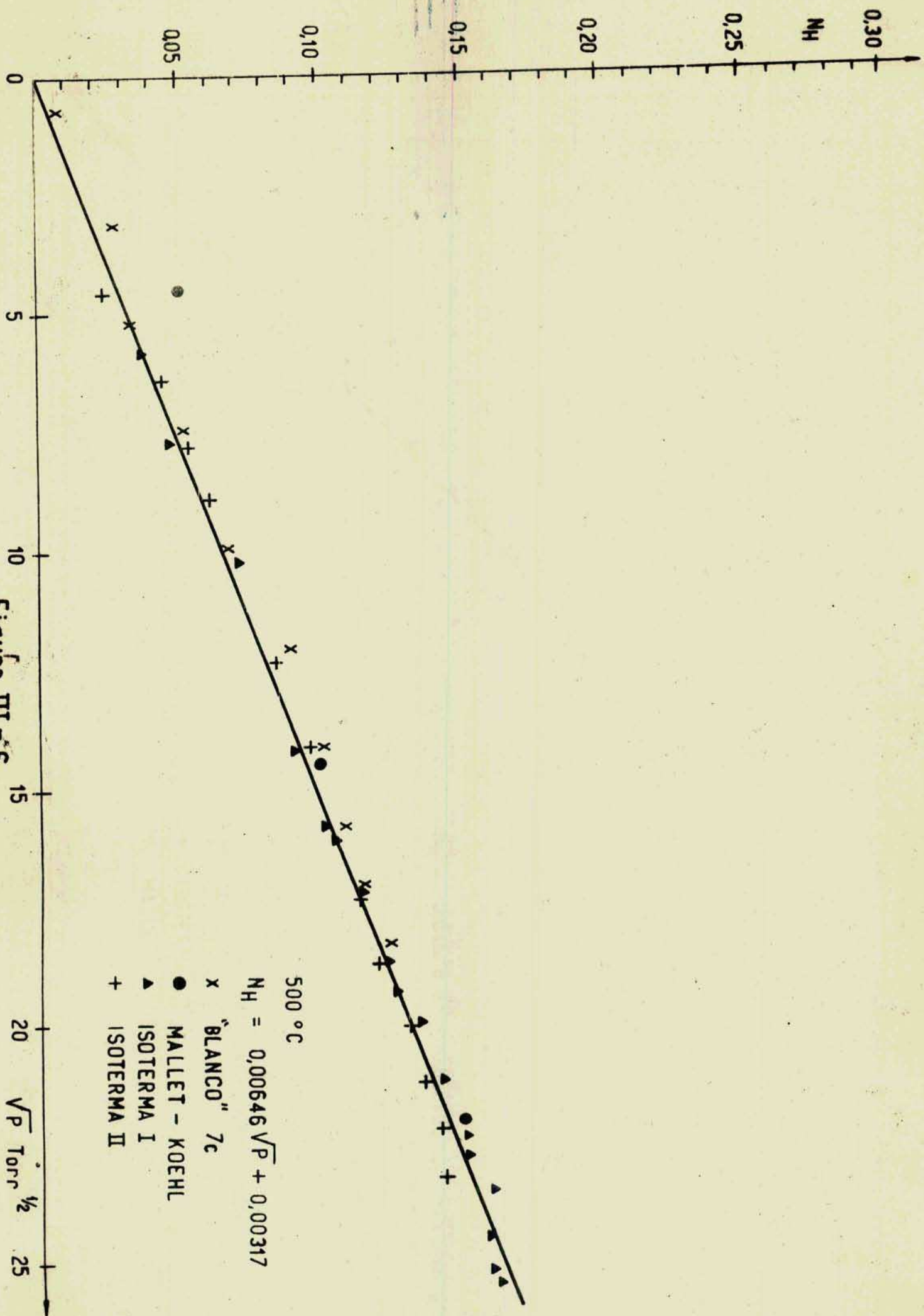


Figura III - 6

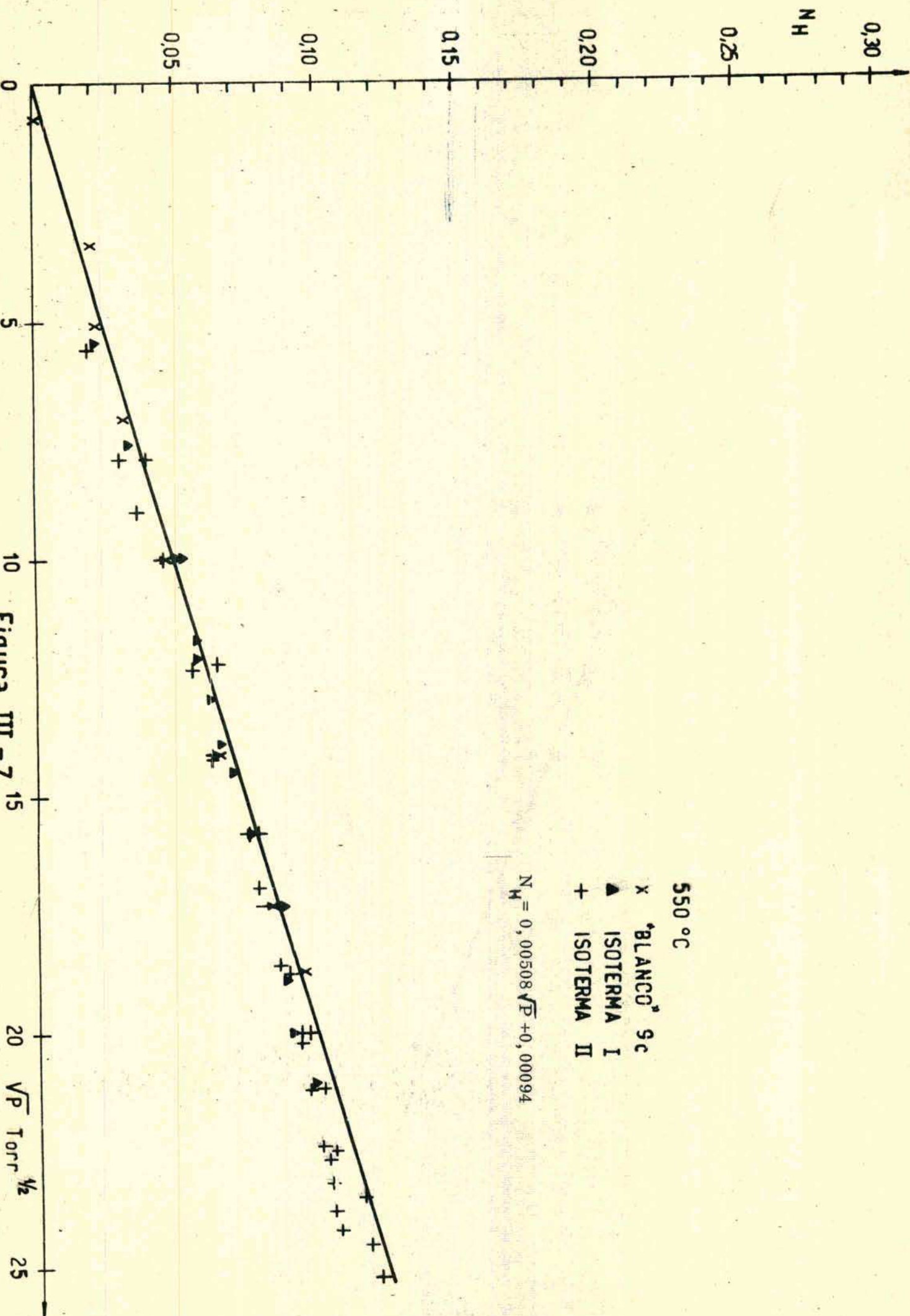


Figura III - 7

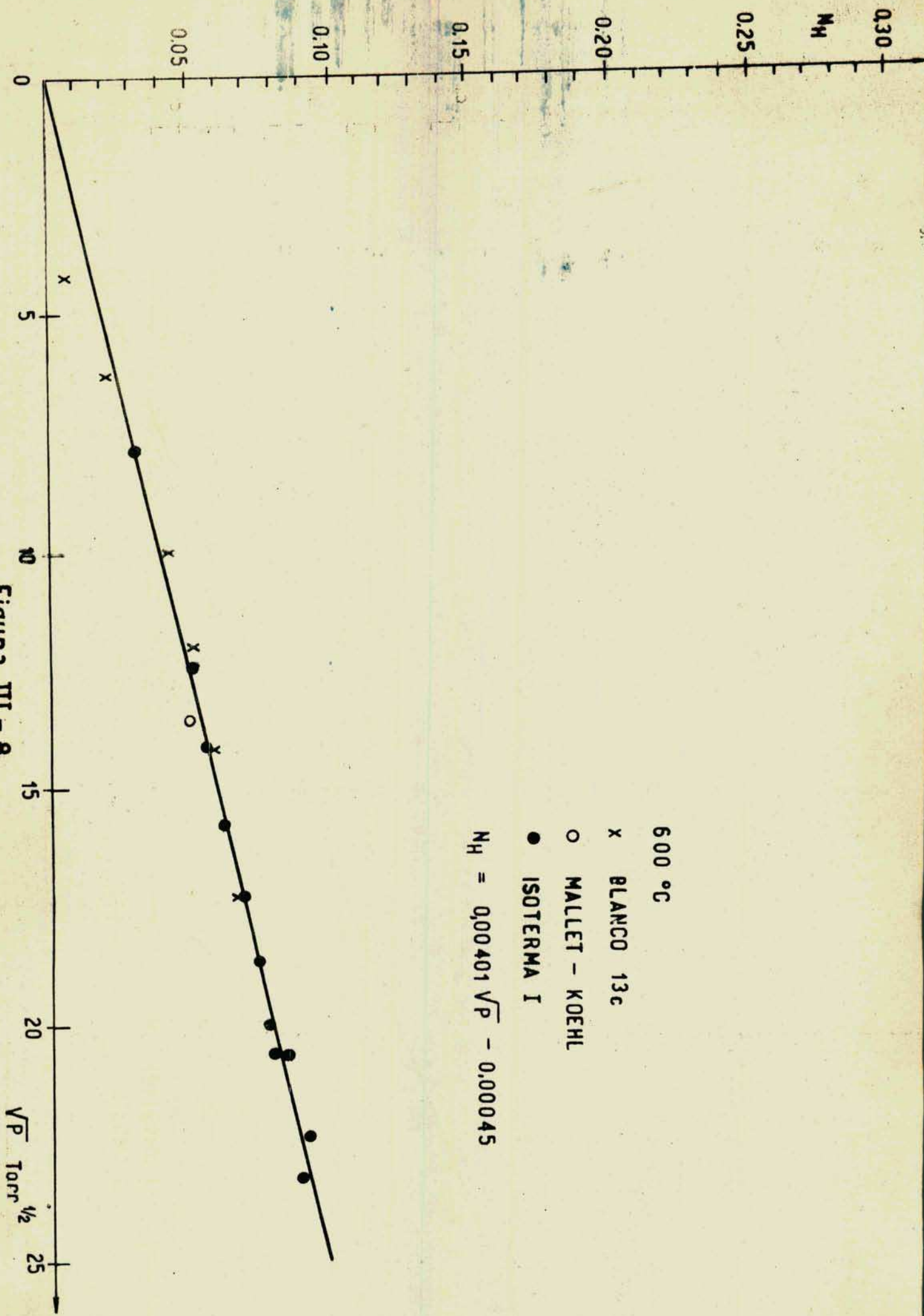


Figura III - 8

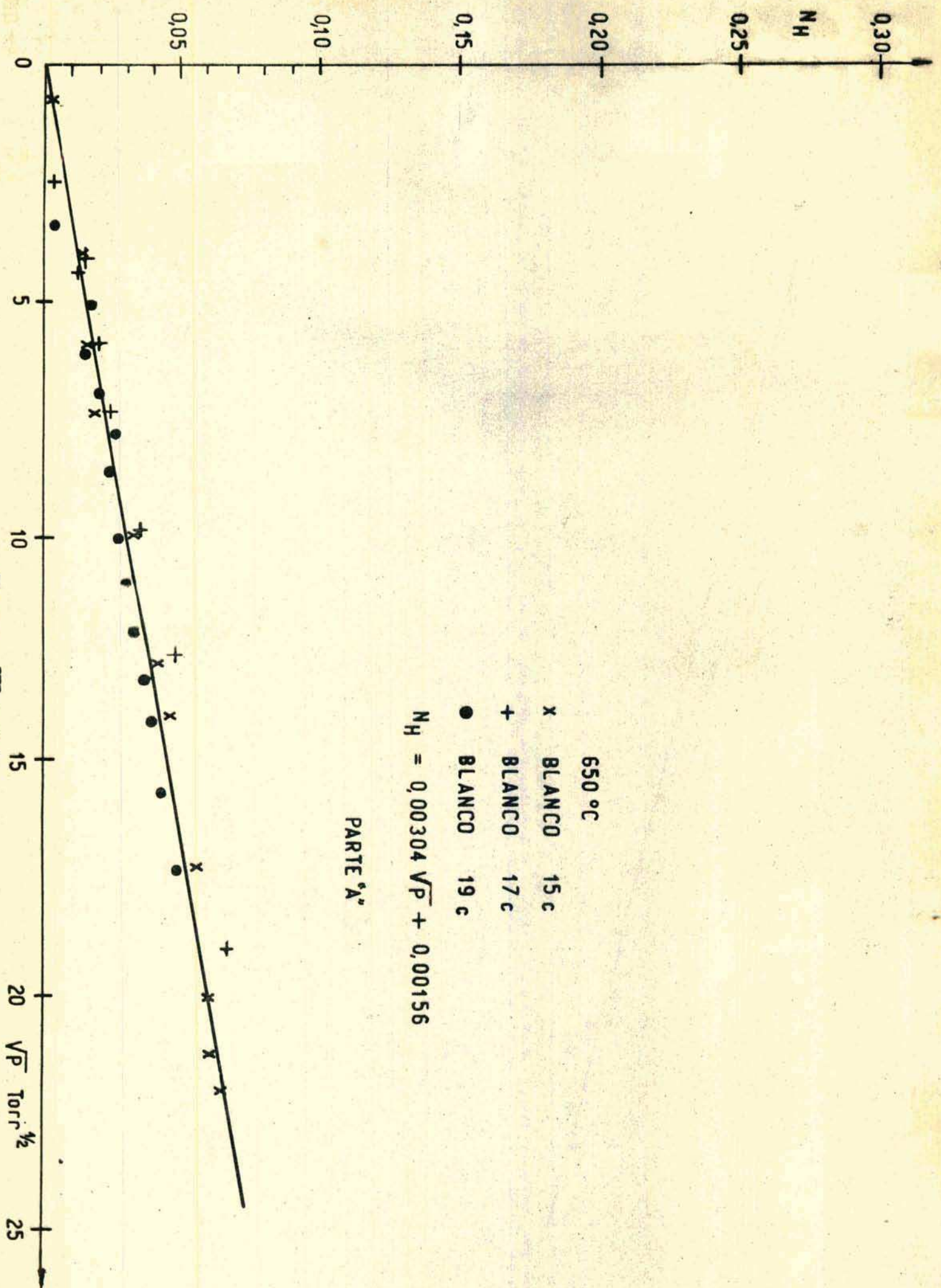


Figura III-9A

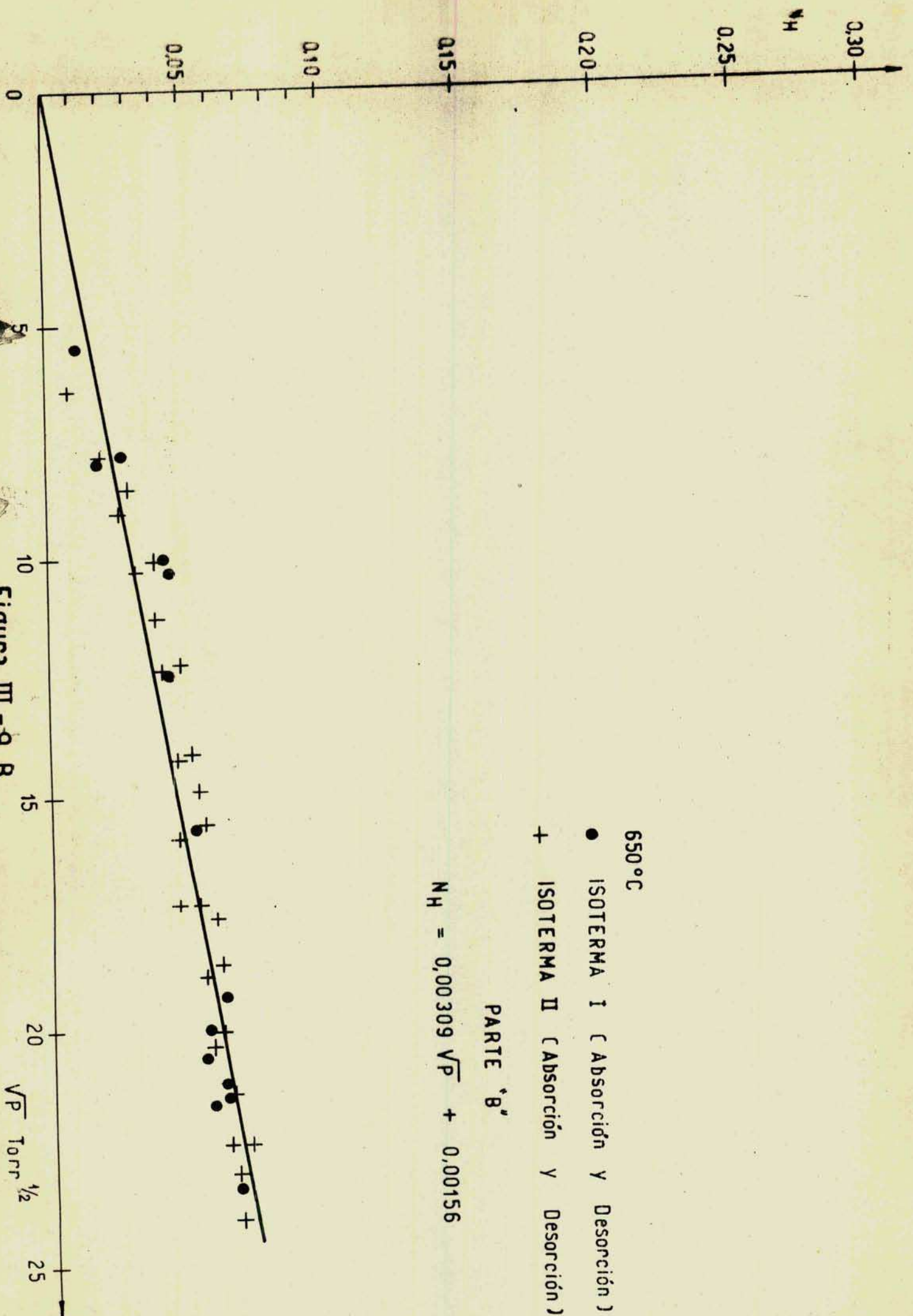
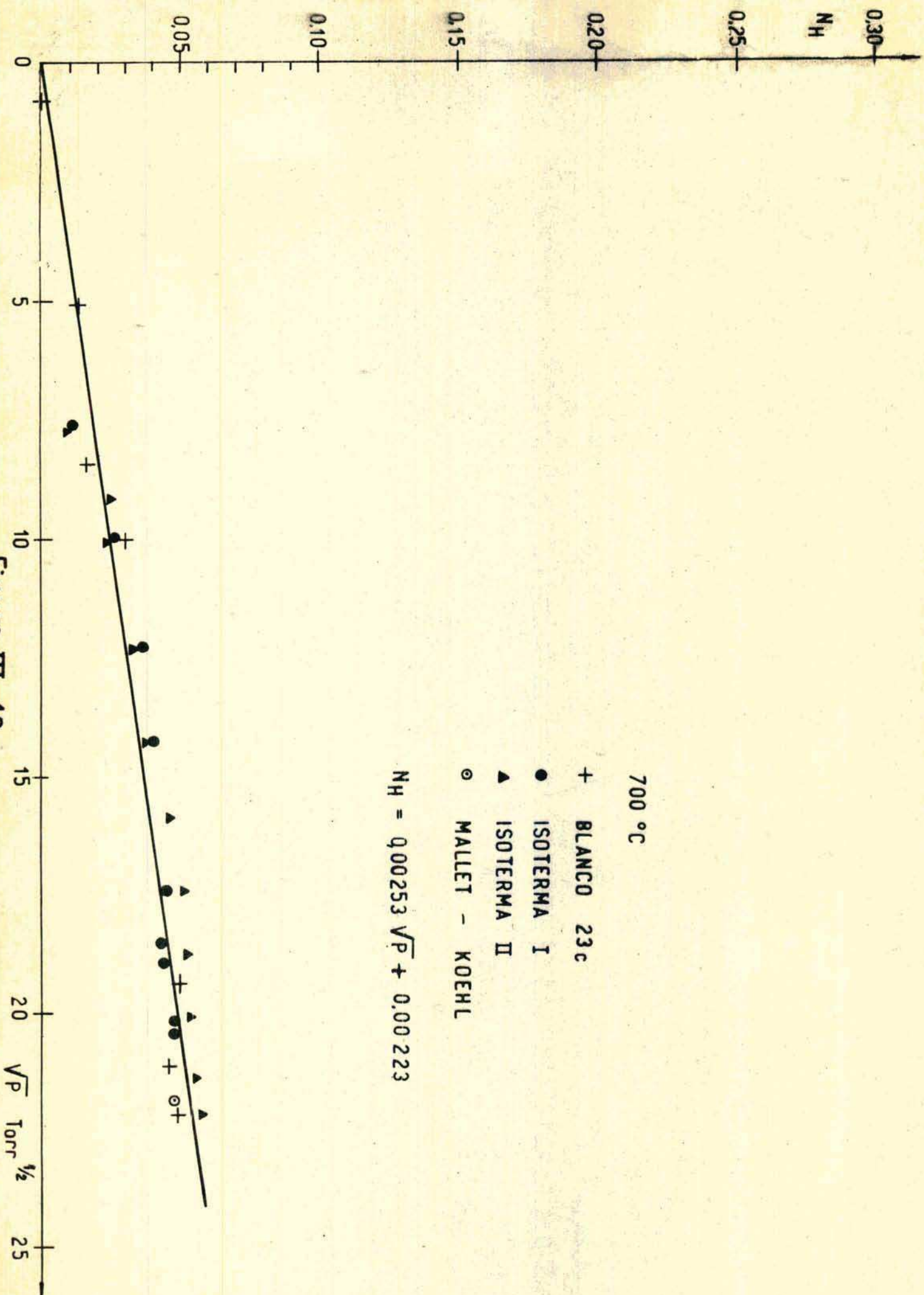


Figura III-9 B



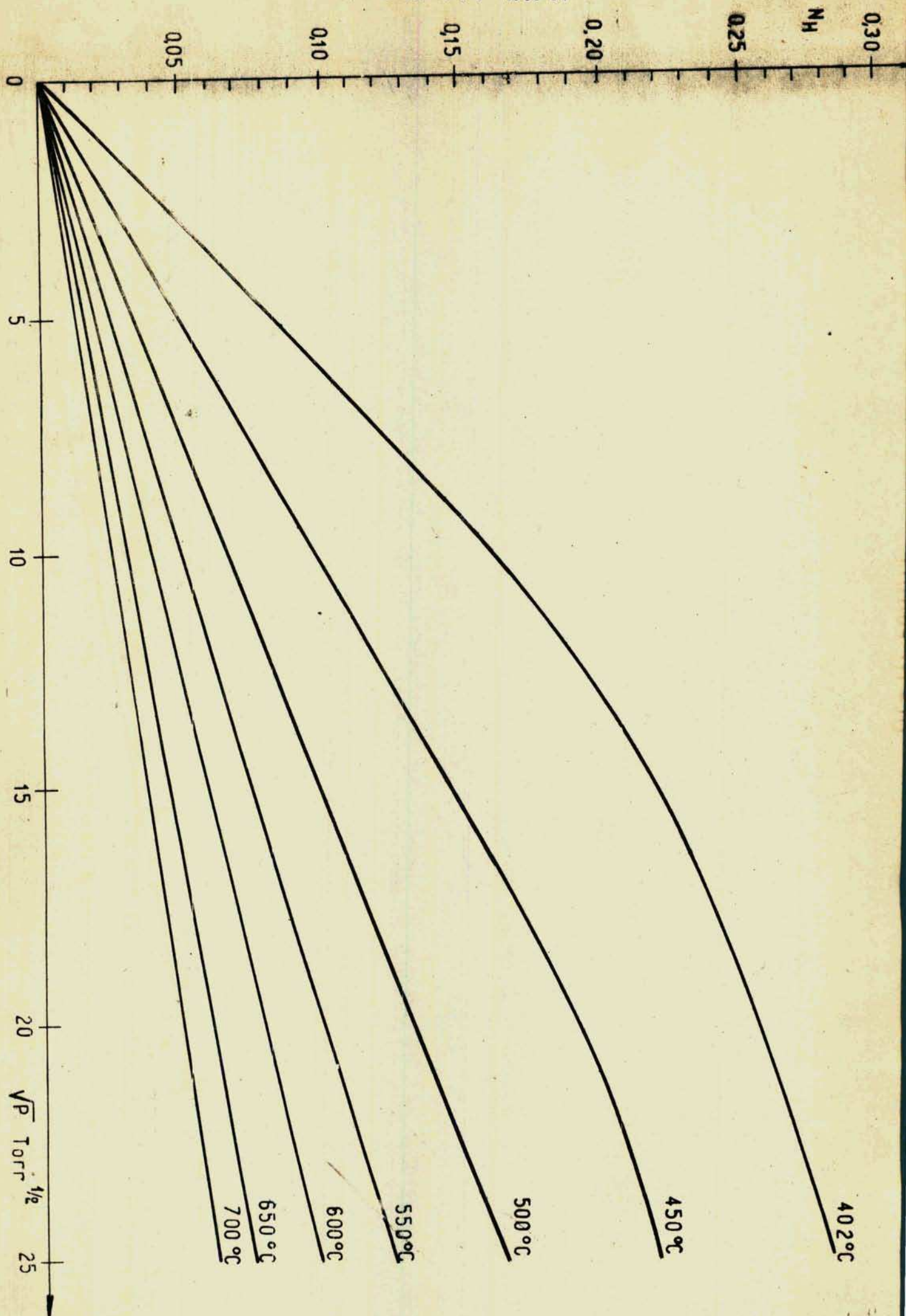


Figura III - 11

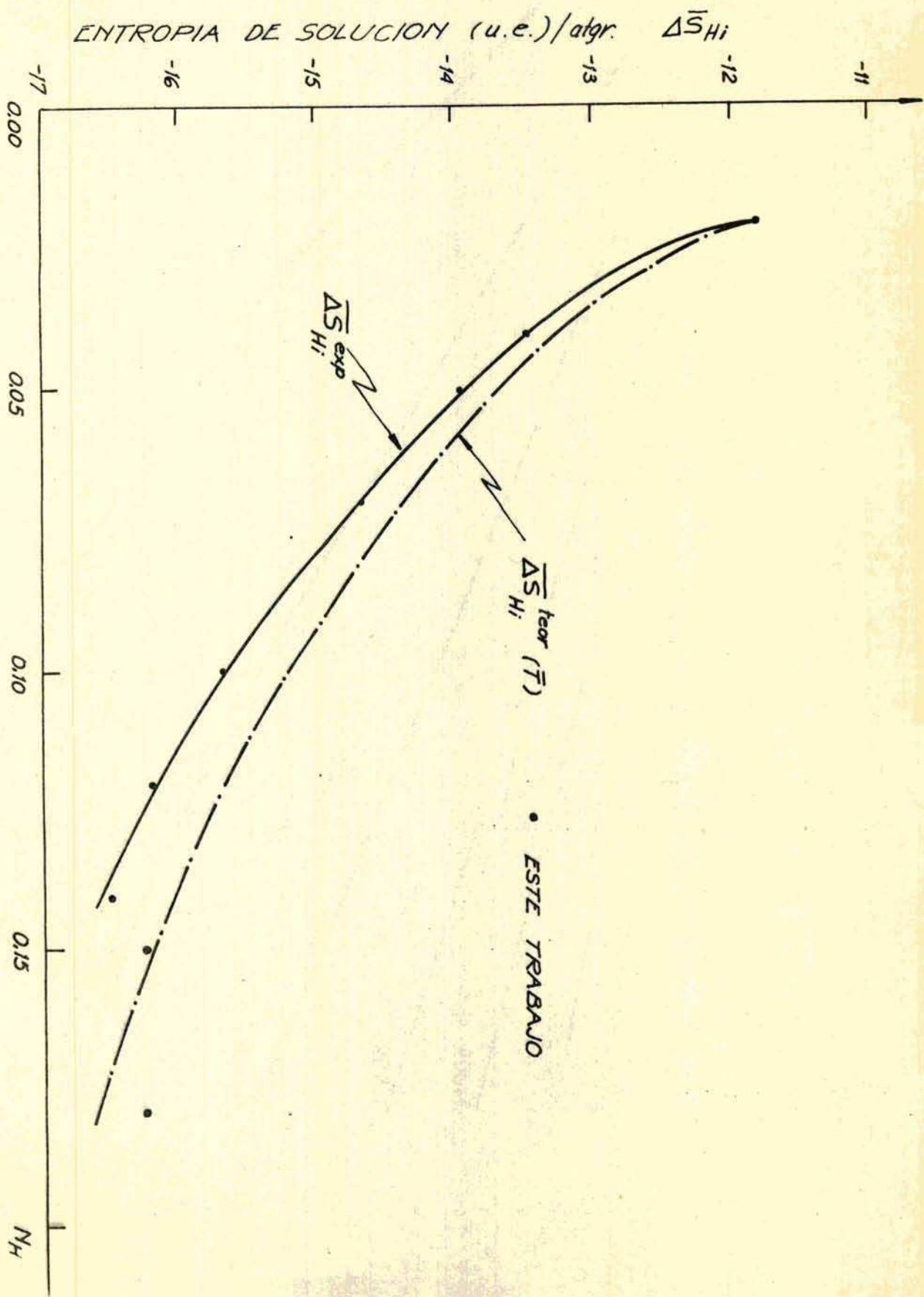


Fig. IV - 1. - RELACION ENTRE LAS ENTALPIAS PARCIALES DE SOLUCION $\Delta \bar{S}_{H_i}$ EXPERIMENTAL Y TEORICA PARA EL HIDROGENO (ecuac. (4 - 17)), EN FUNCION DE LA CONCENTRACION, N_H .

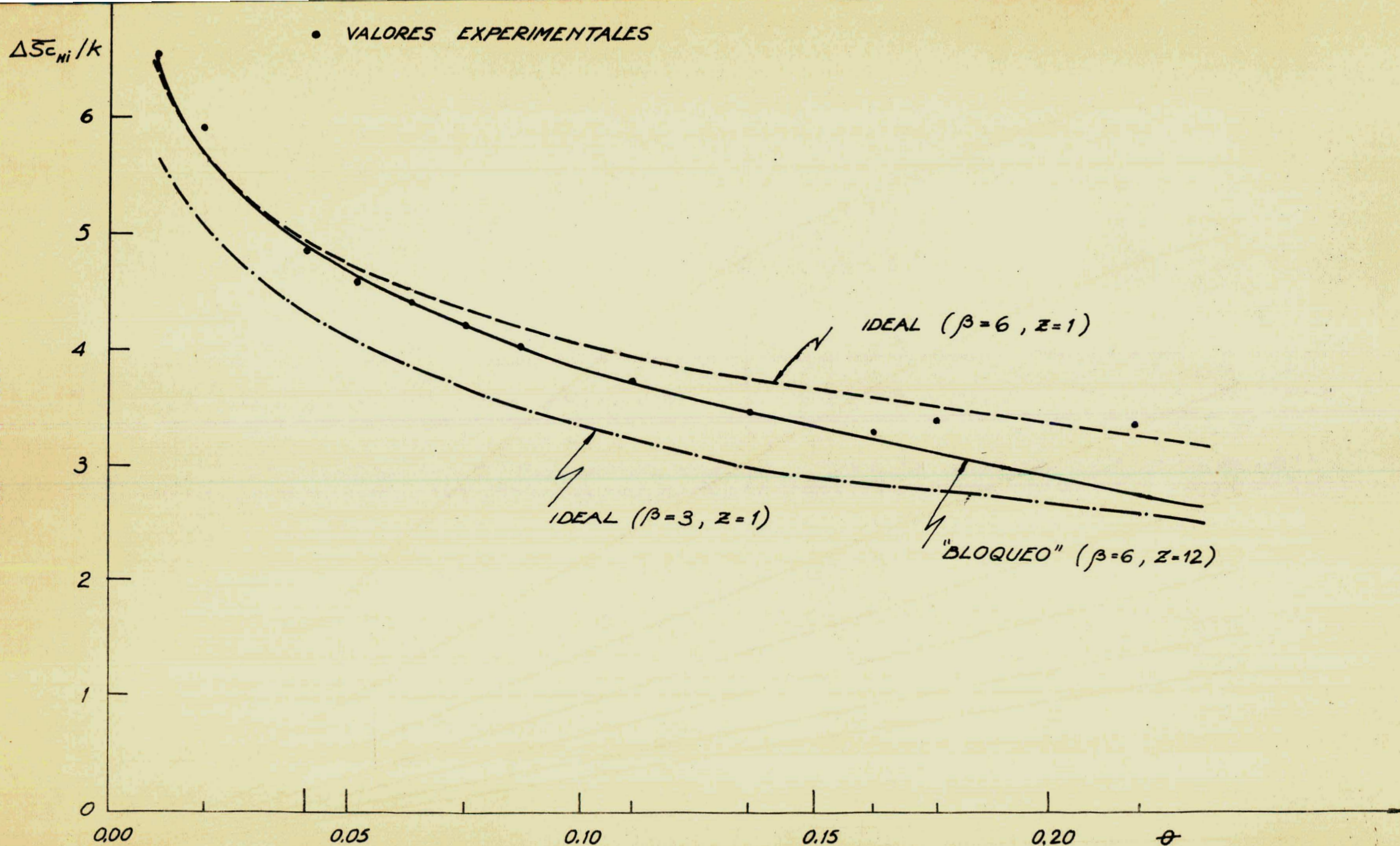


Fig. IV - 2 . - RELACION ENTRE LAS ENTROPIAS CONFIGURACIONALES PARCIALES MOLALES RELATIVAS DEL HIDROGENO, EXPERIMENTAL Y TEORICAS PARA LA OCUPACION DE SITIOS INTERSTICIALES OCTAHEDRICOS ($\beta=3$) Y TETRAHEDRICOS ($\beta=6$) Y TETRAHEDRICOS "BLOQUEANDO" SITIOS VECINOS ($\beta=6, Z=12$) DEL MISMO TIPO. $\theta = \frac{n_H}{n_{Ta}}$.

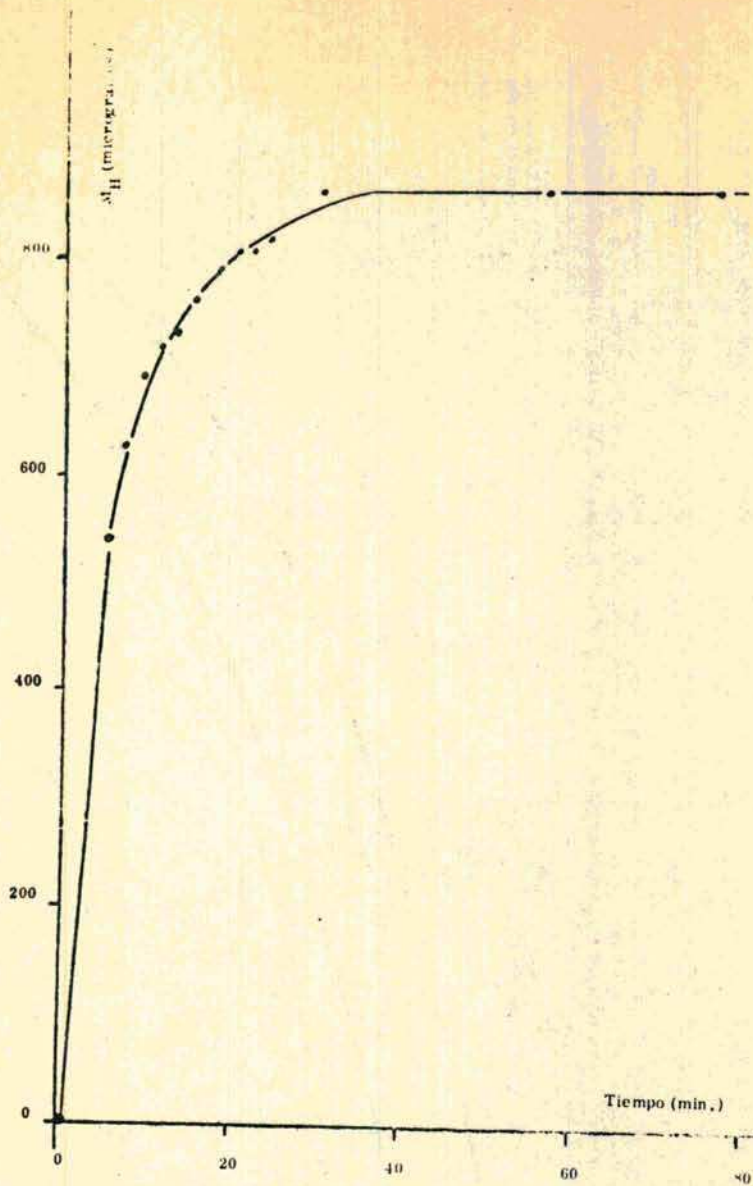


Fig. V-1. - Cinética tipo de absorción del hidrógeno por el tantalio, a 375 C y 284 torr. Los puntos experimentales coinciden con una función exponencial pura dentro de una precisión dada por el coeficiente de corrección, r , igual a 0,9925. Trátase, por lo tanto, de una cinética de reacción de primer orden.